

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2019

Bc. Kristína Moleková



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**ZPRACOVÁNÍ PRÁŠKOVÝCH MATERIÁLŮ NA BÁZI MG
METODOU SPS**

PROCESSING OF MG-BASED POWDER MATERIALS BY SPS METHOD

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Kristína Moleková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Pavel Doležal, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1345/2018 Akademický rok: 2018/19
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Bc. Kristína Moleková**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Pavel Doležal, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Zpracování práškových materiálů na bázi Mg metodou SPS

Zadání diplomové práce:

Cílem diplomové práce je příprava a zpracování objemového materiálu z hořčíkového prášku s příměsí HAp metodou SPS (Spark plasma sintering). Hlavním cílem diplomové práce je návrh a komplexní hodnocení vlivu parametrů procesu přípravy objemového materiálu na výslednou strukturu a fyzikálně mechanické vlastnosti materiálu.

Termín odevzdání diplomové práce: 10.5.2019:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Kristína Moleková
student(ka)

Ing. Pavel Doležal, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Diplomová práca sa zaoberá prípravou a charakterizáciou objemového materiálu z práškoveho horčíka s prídavkom HAp lisovaním za studena s následným iskrovým plazmovým spekaním (SPS). V práci je obsiahnutá ako samotná príprava objemového materiálu, difúzne deje tak aj jeho charakterizácia na základe zhutňovacích podmienok procesu. Na základe fyzikálno–mechanických charakteristík je hodnotený vplyv lisovacieho procesu na následný priebeh spekania a výsledné vlastnosti materiálu. Objemový materiál je charakterizovaný štruktúrou a fyzikálno–mechanickými vlastnosťami. Charakteristika výsledného materiálu bude slúžiť k optimalizácii podmienok pre proces prípravy.

Kľúčové slová: horčík, HAp, prášková metalurgia, iskrové plazmové spekanie (SPS)

ABSTRACT

Diploma thesis occupy with preparation of porous material from magnesium powder with a HAp admixture by cold pressing followed by spark plasma sintering (SPS). This thesis contain both preparation of bulk material, diffusion plot and characterization of materials based on the compaction process conditions. On the basis of physical mechanical characteristics, the impact of the pressing process on the subsequent sintering and the resulting material properties are evaluated. Bulk material is characterized considering to structure and physical–mechanical properties. Properties of final metarial will serve to optimize conditions for process of bulk material preparation.

Key words: magnesium, HAp, powder metallurgy, spark plasma sintering (SPS)

MOLEKOVÁ, K. Zpracování práškových materiálů na bázi Mg metodou SPS. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2019, 66 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Pavel Doležal, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
Podpis studenta

Obsah

1	Úvod.....	6
2	Ciele práce.....	7
3	Literárny prehľad problematiky	8
3.1	Horčík a jeho vlastnosti	8
3.2	Hydroxyapatit (HAp)–štruktúra a chemická povaha.....	10
3.3	Spekanie práškových materiálov metódou SPS	12
3.4	Kompozitné materiály Mg–HAp	16
3.5	Zliatiny na báze Mg pripravené metódou SPS	27
4.	Experimentálna časť	35
4.1	Metodika a experimentálne zariadenia	35
4.2	Základný materiál	36
4.3	Príprava experimentálneho materiálu	37
4.4	Analýza predlisovaného materiálu spekaného pri 300 °C.....	42
4.5	Analýza predlisovaného materiálu spekaného pri 400 °C.....	46
4.6	Analýza voľne sypaného materiálu spekaného pri 400 °C.....	49
5	Diskusia výsledkov	54
6	Záver	58
7	Zoznam skratiek a značiek.....	60
8	Zoznam použitej literatúry	61

1 Úvod

Postupmi práškovej metalurgie je možné spájať dva rozdielne materiály v jeden celok. Procesom spekania zliatín je možné pripraviť materiál s úplne novými alebo kombinovanými vlastnosťami [1].

Cieľom PM je získať objemový materiál, ktorého pórovitosť je možné regulovať postupmi prípravy PM. Od lisovacej techniky závisí ako tvar, tak aj veľkosť výsledného výrobku [1].

Typický postup PM zahŕňa zhutnenie prášku lisovaním, nasledovaný spekaním, ktoré je možné realizovať niekoľkými spôsobmi. Použitím tlaku a teploty spekanie prebieha v dvoch krokoch a získame materiál so zostatkovou pórovitosťou. Zostatková pórovitosť môže mať vplyv na konečné vlastnosti materiálu [2].

Iskrové plazmové spekanie (SPS) je technológia, ktorá využíva silný elektrický prúd, ktorý prechádza stlačeným práškom za vzniku kompaktného materiálu. Tento proces je oproti klasickému spekaniu výrazne rýchlejší. K tomu, aby bolo uskutočnené homogénne spekanie, je potrebné minimalizovať teplotné gradienty vo vnútri vzorky [3],[4].

Horčík je málo tvárny z dôvodu malého počtu sklzových rovín. Horčík sa radí medzi najľahšie kovy s nízkou hustotou ($1,74 \text{ g.cm}^{-3}$). Vďaka tejto vlastnosti a schopnosti degradovať vo fyziologickom prostredí je vhodným biomateriálom. Avšak horčík veľmi rýchlo stráca integritu a dochádza k zhoršeniu jeho mechanických vlastností a to skôr, ako by nastalo uzdravenie tkanív v organizme. Z tohto dôvodu sa k horčíku pridávajú legujúce prvky, ktoré znižujú rýchlosť korózie. Pre zlepšenie mechanických vlastností materiálov na báze Mg smeruje vývoj k výrobe kompozitov s nanokryštalickou štruktúrou spevnenou in-situ keramikou. Dosiahne sa tak kombinovaných vlastností ich zložiek, ktoré vedú k splneniu rôznych technických požiadaviek [5],[6].

Hydroxyapatit je obsiahnutý v kosti, je zložkou medzibunkovej matrice. Kvôli podobnosti s kosťami a zubnými minerálmi sa spracúva postupmi PM a dosahuje vynikajúcu kompatibilitu s týmito tkanivami [7].

2 Ciele práce

Diplomová práca sa zameriava na procesy prípravy a spracovania objemového materiálu z horčíkového prášku s prímiesou HAp metódou iskrového plazmového spekania (SPS). Riešenie problému je zamerané na štúdium a riadenie procesov pri príprave objemového materiálu a popis týchto dejov z fyzikálno–mechanického hľadiska tvorby štruktúry a výsledných vlastností materiálu.

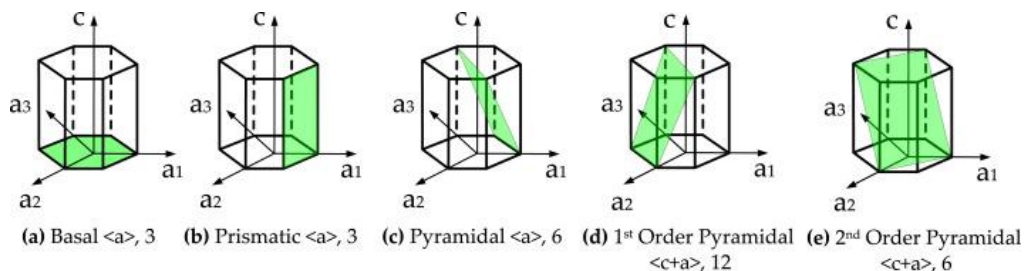
Hlavným cieľom diplomovej práce je návrh a komplexné zhodnotenie vplyvov parametrov procesu prípravy objemového materiálu na výslednú štruktúru a fyzikálno–mechanické vlastnosti materiálu.

3 Literárny prehľad problematiky

3.1 Horčík a jeho vlastnosti

Horčík patrí do II.a podskupiny, je to ôsmy najrozšírenejší prvok zemskej kôry. V prírode sa elementárny horčík ako prvok nevyskytuje, je známy ako dvojmocný kation v zlúčeninách, z dôvodu vysokej reaktivity (obsahuje dva valenčné elektróny). Čistý horčík sa na vzduchu pokrýva vrstvičkou MgO, ktorá ho nechráni pred ďalšou oxidáciou. Zapálením na vzduchu horčík horí intenzívnym bielym plameňom za vzniku MgO a Mg_3N_2 [8].

Horčík je striebrolesklý kov s nízkou hustotou a relatívne vysokou špecifickou pevnosťou v ťahu, na základe čoho sa javí ako perspektívny konštrukčný materiál. Kryštalizuje v hexagonálnej kryštalografickej sústave (HCP). Výraznú deformáciu HCP mriežky spôsobuje rôzna vzdialenosť medzi atómami v jednotlivých rovinách. Vďaka malému množstvu sklzových rovín sa znižuje pravdepodobnosť miery plastickej deformácie pri namáhaní. Hexagonálna štruktúra horčíka je charakterizovaná pomerom $c/a=1,623$. Táto hodnota je nižšia ako teoretické hodnoty najtesnejšieho usporiadania $c/a=1,633$. Najjednoduchším spôsobom deformácie horčíka je bazálny sklz. Pri izbovej teplote dochádza k sklzu pozdĺž bazálnych sklzových rovín $\{0001\}$. Aby došlo k aktivácii nebazálneho sklzu, kryštál musí byť namáhaný kolmo alebo rovnobežne voči bazálnej rovine $\{0001\}$. Zvýšením teploty nastáva aktivácia ďalších sklzových rovín (Obr. 3.1) [9],[10].

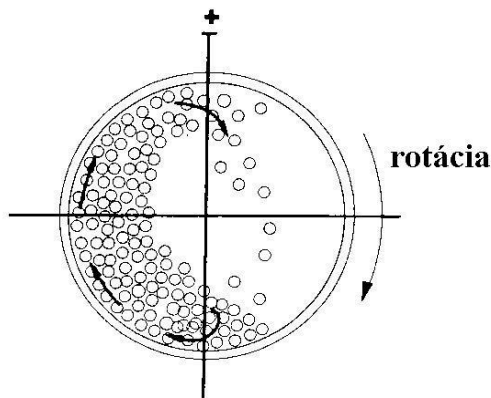


Obr. 3.1 Sklzné systémy Mg, (a) basal–bazálny, (b) prismatic–prizmatický, (c) pyramidal–pyramidálny, (d) 1st order pyramidal–pyramidálny sklz prvého druhu, (e) 2nd order pyramidal–pyramidálny sklz druhého druhu[11]

Na fyzikálne aj technologické parametre práškových materiálov má vplyv spôsob výroby. Základnými spôsobmi výroby sú: mechanický, fyzikálno–

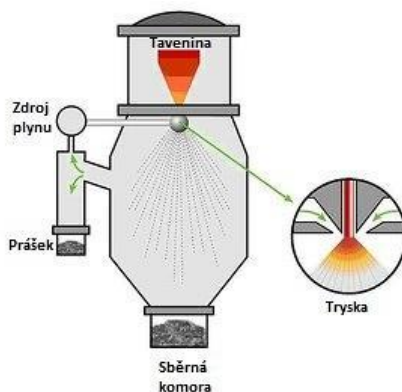
mechanický, chemický a fyzikálno–chemický [1]. Práškový horčík sa najčastejšie pripravuje mletím prípadne rozstrekovaním taveniny plynom.

Mletie sa uskutočňuje mechanickými nárazmi mlecích telies, ktoré sú vynášané rotačným pohybom bubna. Najjednoduchším zariadením je guľový mlyn (*Obr. 3.2*). Mlecia nádoba má valcovitý tvar, otáča sa a mlecie zariadenia kontinuálne narážajú na materiál, drvia ho na prášok [1].



Obr. 3.2 Mlenie gule v činnosti konvenčného guľového mlyna[1]

Metóda atomizácie plynom je založená na desintegrácii prúdu taveniny vzduchom alebo inertnými plynmi prúdiacimi z trysiek pod tlakom (*Obr. 3.3*). Pri rozprašovaní je tenký prúd kovu strhávaný prúdiacim plynom. Výhodami tejto metódy sú homogenita výroby a sférický tvar častíc.



Obr. 3.3 Princíp atomizácie plynom[1]

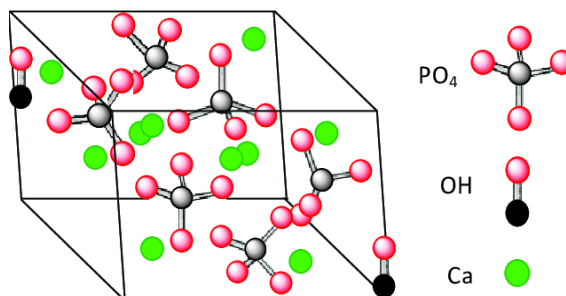
V prvom štádiu tvorby kvapky dochádza k vzniku sínusových vĺn na vrstve taveniny, ktorá zvýši svoju amplitúdu. V druhom štádiu sa tieto vlny roztriešia za vzniku zväzkov taveniny, ktoré sú v treťom štádiu rozbité na jednotlivé

kvapky. Častice získané atomizáciou plynom dosahujú strednej hodnoty 20-300 μm , tvar častíc je sférický. Z hľadiska zariadenia rozlišujeme 3 typy podľa konfigurácie trysiek: 1. voľný pád, 2. ohraničené a 3. vnútorné miešanie, kedy sa plyn a tekutý kov miešajú pred vstupom do atomizačnej komory [1].

3.2 Hydroxyapatit (HAp)–štruktúra a chemická povaha

Hydroxyapatitové materiály $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ priťahujú záujem z hľadiska využitia ako biomedicínske materiály vďaka ich vynikajúcej biokompatibilite, osteokonduktívnym vlastnostiam a podobnosti s anorganickou zložkou kosti človeka. Hydroxyapatit je komerčne dostupný z prírodného zdroja alebo ako syntetický. Hydroxyapatit má vo svojej štruktúre zabudovanú hydroxylovú skupinu, zastúpenie jednotlivých prvkov činí 39 hm.% Ca, 18,5 hm.% P a 3,38 hm. % OH [12],[13].

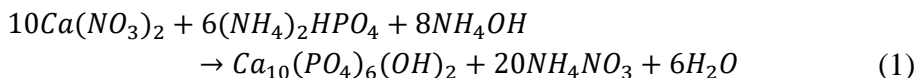
Štruktúra HAp (*Obr. 3.4*) je hexagonálna najtesnejšie usporiadaná, je tvorená tetragonálnym usporiadaním fosforečnanov PO_4^{3-} , dva atómy kyslíka ležia vo vodorovnej rovine, ďalšie dva sú vyrovnané s osou c. Fosforečnany sú rozdelené do dvoch vrstiev, vytvárajú kanály A a B. Kanály A sú obsadené atómami kyslíka fosforečnanových skupín a vápenatých iónov. Kanály B sú obsadené iónmi vápnika [13],[14].



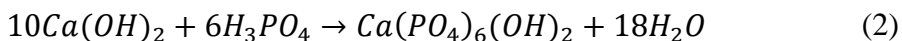
Obr. 3.4 Kryštalická štruktúra HAp[15]

Fosforečnany sa využívajú najmä ako výplňový materiál pre kosti vytvorením chemicko–fyzikálnej väzby s kostným tkanivom podporuje integráciu a rast nového tkaniva. Ďalšou aplikáciou HAp je povlak kovových protéz čo je výhodné z hľadiska biokompatibility a odolnosti voči korózii. Hydroxyapatit je študovaný z hľadiska cytocompatibility a osteokonduktivity ako povrchový materiál pre kovové implantáty [12].

K syntéze HAp sa používajú dve metódy a to reakcia v pevnej fáze alebo mokré chemické metódy tie zahŕňajú zrážanie, sol-gel metódu, emulziu atď. Nanočastice HAp je možné vyrobiť aj mechanicko-chemickým spôsobom. Najčastejšie používané cesty výroby sú zrážacie reakcie. Ich jednoduchosť spočíva v okamžitej dostupnosti a použiteľnosti relatívne lacných surovín. Prvá zahŕňa reakciu hydrogenfosforečnanu amónneho s dusičnanom vápenatým. Metóda vyžaduje použitie vodného amoniaku pre udržanie pH reakcie približne 9. Reakcia je nasledujúca [16]:



Nevýhodou metódy je čistota precipitovaných HAp práškov, ktorá je ovplyvnená čistotou dusičnanu vápenatého. Nadbytočné amoniakálne a amónne vedľajšie produkty sa musia odstrániť dôkladným premývaním. Druhý spôsob je vhodnejší na priemyselnú výrobu HAp, pretože jediným vedľajším produktom je voda [16]:



Štúdie poznamenali, že reakčná teplota, koncentrácia reaktantov, rýchlosť miešania reakčných zložiek a doba výdrže môžu ovplyvniť celkové charakteristiky vyrábaného HAp [16].

Hydro/solvo-termálne spracovanie zahŕňa použitie rozpúšťadla (s prekurzorom), zahrieva sa v utesnenej nádobe. Môže sa dosiahnuť teploty rozpúšťadla nad bod varu. Zmena v rozpúšťadlových a reaktantových vlastnostiach pri zvýšenej teplote spôsobuje, že experimentálne premenné môžu byť kontrolované na vyšší stupeň. To umožňuje aby bola reakcia predvídateľnejšia, rast a starnutie môžu byť regulované. Táto metóda môže byť vykonávaná pri podstatne nižších teplotách oproti reakciám v tuhom stave a kryštalický HAp môže byť vyrobený v jednom kroku. Výhodami metódy sú nízke náklady na činidlá a krátke reakčné časy, nevýhodou je obmedzenie na veľkosť reakčnej nádoby [17].

Spracovanie v pevnom skupenstve závisí od difúzie iónov medzi práškom suroviny a vyžaduje neefektívne spracovanie na vysokej teplote vyššej ako 1250 °C kvôli iniciácii reakcie. Na zabezpečenie homogenity a malých rozmerov častíc musia byť východiskové materiály mleté po dobu cca 16 h. Zdroje vápnika a fosfátu sa zmiešajú s prísadami na vytvorenie suspenzie

pred mletím. Vzniká kaša, ktorá musí byť následne vysušená. Z výsledného prášku môžu byť ďalej vytvorené granuláty buď lisovaním za tepla alebo za studena pri tlakoch do 135 MPa. Nakoniec sa vykonáva spekanie do 1250 °C [18].

Výhody techniky sol–gel vychádzajú z homogénneho miešania molekúl a nízkych spracovacích teplôt (<400 °C) ako aj schopnosti vytvárať nanočastice. Nevýhodou sú vysoké náklady na použité reaktanty. Prvou etapou metódy je vytvorenie „sol“ disperzie tuhých častíc (koloidov) v kvapaline. Materiály prekursorov sa mechanicky zmiešajú v rozpúšťadle pri pH, ktoré zabraňuje zrážaniu. Hydrolýzou a polykondenzačnými reakciami dochádza k spájaniu monomérnych jednotiek, ktoré vytvárajú väzby v soli a spôsobujú zvýšenie viskozity. Tento proces sa nazýva tvorba gélu, ktorý ako dvojfázový systém pozostáva z pevnej látky a intersticiálnej kvapalnej fázy. Ďalšou fázou je odstránenie kvapalnej fázy sušením, je sprevádzané značným zmrštením a zahustením [19].

Samovoľne sa rozširujúca syntéza spaľovania závisí od dôkladného miešania zložiek (vápnik a fosfátové zdroje) vo vodnom prostredí, vhodné palivo a oxidačné činidlo. Teplota sa zvýši, čo spôsobí silnú exotermickú reakciu medzi palivom a oxidačným činidlom, plynné produkty reakcie sú spontánne spaľované. To spôsobuje tvorbu pevných fosfátovo–vápenatých práškov. Tepelná energia je závislá od použitého paliva a aj od pomeru paliva k oxidačnému zariadeniu, tieto parametre majú za následok tvorbu rôznych fáz fosforečnanu vápenatého a/alebo morfológiu častíc. V závislosti od paliva môže byť výrobok kryštalický alebo amorfný. Vyžaduje sa kalcinačný krok na odstránenie organických zvyškov [19].

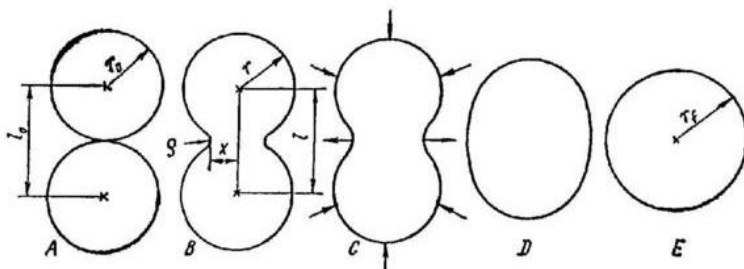
Emulzia sú heterogénne zmesi najmenej jednej nemiešateľnej kvapaliny dispergovanej v inej vo forme kvapiek. Reakcia prebieha ak máme dve rôzne kvapôčky s obsahom reaktantov, ktoré sa navzájom zrážajú. Mikroemulzné spôsoby výroby znižujú aglomeráciu častíc [19].

3.3 Spekanie práškových materiálov metódou SPS

Spôsob, akým sa stáva z disperzného práškového materiálu (pôsobením teploty a prípadne tlaku) kompaktné teleso sa nazýva spekanie. Spekanie môže prebiehať za normálneho tlaku alebo pod tlakom vonkajších síl. Spekanie sa uskutočňuje v elektrických peciach s ochrannou atmosférou inertných plynov

či vo vákuu. Najdôležitejšie parametre sú doba spekania, ochranné prostredie a teplota [10].

Proces spekania sa z hľadiska prebiehajúcich dejov rozdeľuje do troch štádií. Počiatočné štádium, kedy dochádza k vytváraniu styčných plôch (krčkov) a ich rast. Ďalej stredné štádium – oblasť rýchleho zmršťovania. Dosiahnutím určitej veľkosti krčkov, pôvodné častice strácajú svoju identitu, v tomto štádiu dochádza k najväčšiemu zmršteniu. V konečnom štádiu nastáva pomalé približovanie k teoretickej hustote. Dva najdôležitejšie mechanizmy spekania riadené povrchovým prenosom sú povrchová difúzia a procesy evaporácie – kondenzácie. Povrchový aj objemový prenos hmoty podporuje rast krčkov. Povrchové transportné procesy spôsobujú rast krčkov, bez zmeny zhustenia alebo zmrštenia. Na to, aby nastalo zhustenie, hmota musí prechádzať z objemu častice s následným uložením v krčku. Objemový prenos zahŕňa objemovú difúziu, difúziu po hraniciach zŕn, plastický a viskózný tok. Na Obr. 3.5 je znázornená schéma tvorby krčkov [10].



Obr. 3.5 Schéma tvorby krčkov (a) adhézia, (b) počiatočné štádium tvorenia krčkov, (c) stredné štádium, (d) tvorba novej mikroštruktúry, (e) konečné štádium [10]

Vplyv elektrického poľa bol sledovaný po desaťročia a ukázalo sa, že aplikácia vonkajšieho elektrického poľa ovplyvňuje pohyb kryštálových defektov, kryštálovú nukleáciu a rast, ako aj odparovanie a oxidačné procesy [20].

Metódy spekania, ktoré využívali elektrický prúd alebo výboj pre spekanie práškov boli popísané už v roku 1933. Metóda iskrového plazmového spekania bola vyvinutá na základe myšlienky použitia plazmy na elektrickom výbojnom stroji na spekanie kovu a keramiky. Očakávaním bolo, že spekanie pomocou plazmy môže viesť k realizácii pokročilých materiálov. Metódou iskrového spekania sa venoval Lenel v 50. rokoch minulého storočia. V posledných desaťročiach boli vyvinuté jednotky, ktoré zahŕňajú plazmovú podporu

spekania a sú známe ako konsolidácia elektrickým impulzom (EPAC) alebo aj ako iskrové plazmové spekanie (SPS). Výhodami metódy sú nižšia teplota spekania, kratšia doba výdrže a výrazné zlepšenie vlastností materiálov zhutnených metódou SPS. Použitím nižších teplôt a kratšej doby výdrže mohli byť spekané aj nanometrické prášky [21],[22].

Joulov ohrev poskytuje vysokú rýchlosť ohrevu, čo môže byť výhodné z hľadiska vynechania nízкотеплотných mechanizmov. K zlepšeniu spekania prispieva účinok tlaku. Elektrické pole má vplyv na fázovú transformáciu v zliatinách, plastickú deformáciu kovov a keramiky, rast kovových jadier na keramických substrátoch, nukleáciu a rast intermetalických a keramických fáz a iné [21].

Pri SPS teplota a prúd sú nezávislými veličinami, teda tepelný účinok nemožno jednoznačne oddeliť od vlastného účinku prúdu. Na stanovenie vlastného účinku boli uskutočnené experimenty, ktoré zahŕňali geometriu vrstvy, pozostávala z troch vrstiev. Vrstva jedného typu kovu bola vložená medzi dve vrstvy iného typu kovu boli žihané pri konštantnej teplote s prúdom aj bez. Bolo zistené, že prúd má vplyv na tvorbu intermetalických fáz [21].

Metóda SPS využíva na spekanie práškov pulzný vysoký jednosmerný elektrický prúd a jednostranný tlak. Prášky sú umiestnené do lisovnice a zahrievajú sa prechodom prúdu maticou a vzorkou, pričom je na prášok aplikovaný tlak. Rozdielom medzi SPS a konvenčnými metódami lisovania za tepla je v rýchlosti ohrevu a v tom ako sa matica a vzorka zahrievajú. Rýchlosť ohrevu sa pohybuje v rozmedzí 50–1000 °C/min. Spekaním práškov pri aplikovanom tlaku je dosiahnuté vyššej kryštalizácie pri rovnakej teplote [20], [21].

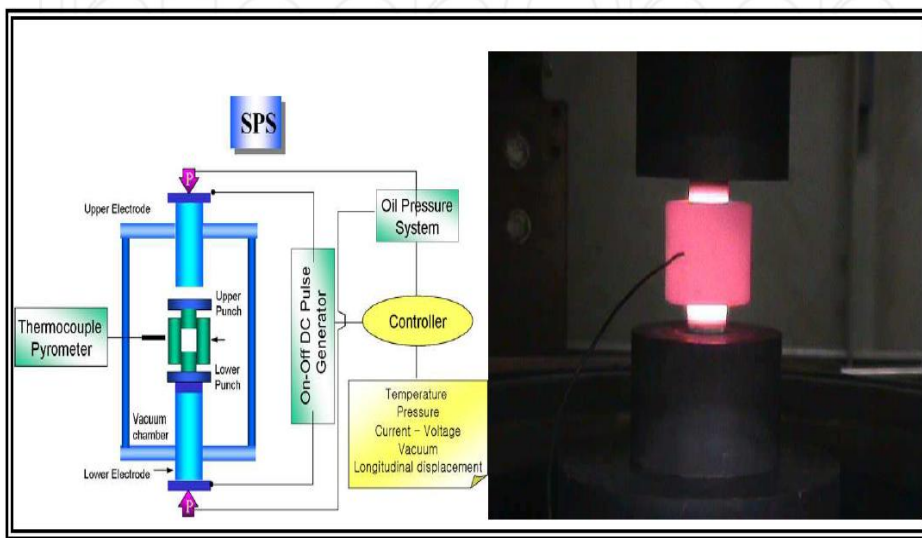
Tlak má vplyv na reorganizáciu častíc, na deštrukciu aglomerátov najmä u nanočastíc. V dôsledku aplikácie tlaku sa zvýši hnacia sila spekania, a to vedie k poklesu teploty spekania a obmedzeniu rastu zŕn. Pri lisovaní za tepla sú vzorky zahrievané v uzavretej peci [21].

Metódou SPS je vzorka vložená do grafitovej lisovnice a stláča sa vo vákuu. Tieto podmienky vedú k rýchlemu ohrevu a chladeniu. Lisovnica je ohrievaná Joulovým ohrevom pôsobením prúdu za vytvorenia plazmy, ktorá má čistiaci efekt na spekané častice. Ak existuje elektrický potenciálový rozdiel medzi dvomi susednými časticami, bude prúd pôsobiť z častice s vyšším elektrickým potenciálom k druhej nižšiemu. Medzi elektródami v elektrickom výbojkovom stroji sú medzery, kde sa vytvára vysokoenergetická plazma. K zrýchleniu zhutnenia materiálu prispieva On–Off pulzný jednosmerný prúd

iskrovým výbojom medzi práškové častice. Plyny vo vzorke môžu byť ionizované a transformované do plazmy [22],[23].

Jedinečnou charakteristikou procesu SPS je vyvážený rast krčkov, ktorý je poháňaný distribúciou a prerozdeľovaním intenzity prúdu. Krčky vytvorené v počiatočných štádiách nemôžu hrubnúť s konštantou rýchlosťou ale môžu rásť pomaly v porovnaní s tenšími krčkami počas neskorších fáz spekania, preto sú rovnomerne rozdelené v spekanej vzorke. Proces sa stal úspešným vďaka lepším mechanickým vlastnostiam, odolnosti voči oxidácii a korózii, mikroštruktúre a elektrickým vlastnostiam materiálov. Kľúčovou výhodou procesu je vysoký stupeň zahustenia pri nízkych teplotách spekania [23].

Na Obr. 3.6 je znázornená základná konfigurácia jednotky SPS. Pozostáva zo zariadenia pre jednosmerný tlak, vodou chladené razníky slúžia tiež ako elektródy. Ďalej obsahuje vodou chladenú reakčnú komoru, ktorá môže byť evakuovaná, pulzný DC generátor a systémy na reguláciu teploty [24].



Obr. 3.6 Schéma zariadenia pre SPS[24]

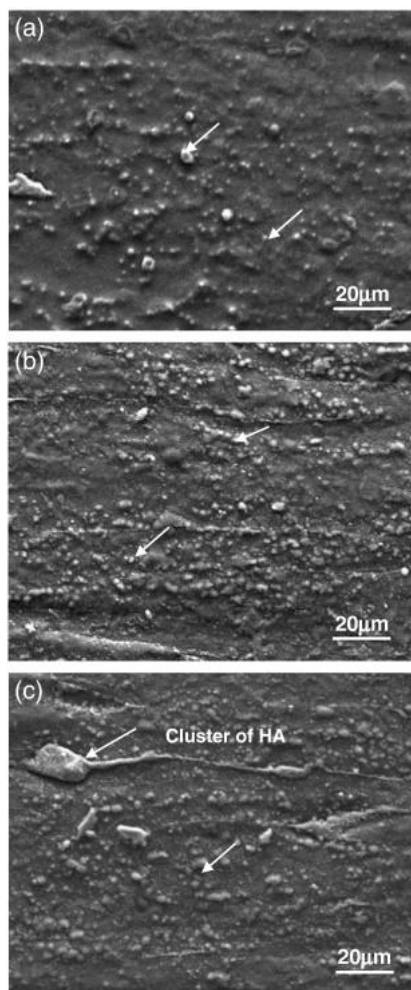
3.4 Kompozitné materiály Mg–HAp

V štúdií G. Xueanana a kol. bol využitý Mg ako matrica a HAp na výrobu biokompozitného materiálu s rôznym obsahom HAp.

Postupmi práškovej metalurgie boli vyrobené kompozity, ktoré obsahovali 10, 20 a 30 hm.% HAp. Bola posúdená mikroštruktúra, mechanické vlastnosti, cytotoxicita a korózna odolnosť týchto kompozitov. Na porovnanie posúdených vlastností bol použitý čistý horčík [25].

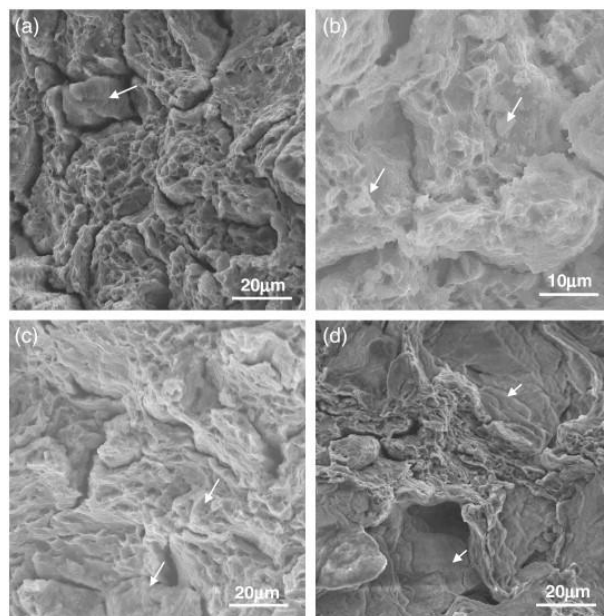
K príprave kompozitu bol použitý čistý horčík s veľkosťou častíc $<150\text{ }\mu\text{m}$ a HAp s veľkosťou častíc $2\text{--}3\text{ }\mu\text{m}$. Zmes bola vysušená, miešaná a skompaktnená lisovaním za studena následne bola lisovaná za tepla pri $330\text{ }^{\circ}\text{C}$. Extrúziou bola zhotovená kompozitná tyč s priemerom 10 mm a tyč z čistého Mg [25].

Z výsledkov vyplýva, že hlavnými zložkami kompozitu boli α častice Mg a HAp. V kompozite s použitím 10 hm.% HAp boli častice HAp v matrici distribuované rovnomerne, s použitím vyšších hm.% HAp dochádzalo k zvyšovaniu výskytu aglomerátov HAp častíc ako vidieť na *Obr. 3.7* znázornené bielymi šipkami.



Obr. 3.7 SEM snímky kompozitov (a) Mg/10HAp, (b) Mg/20HAp, (c) Mg/30HAp pozdĺž smeru extrúzie[25]

Pevnosť v ťahu vzrástla použitím 10 hm.% HAp, ďalším zvyšovaním HAp nastalo zníženie pevnosti v ťahu, medze pevnosti v ťahu ako aj samotná ťažnosť kompozitov Mg–HAp [26]. Vysvetliť to možno tak, že prídavkom väčším ako je 10 hm.% HAp dochádza k zvýšeniu aglomerácie častíc, tým dochádza k vzniku pórov a defektov [27]. Na *Obr. 3.8* je ukázané pozorovanie SEM troch kompozitných materiálov s rôznym prídavkom HAp [25].



Obr. 3.8 SEM snímka povrchov kompozitov s rôznymi prídavkami HAp, (a) Mg/10HAp, (b) Mg/10HAp detail, (c) Mg/20HAp, (d) Mg/30HAp [25]

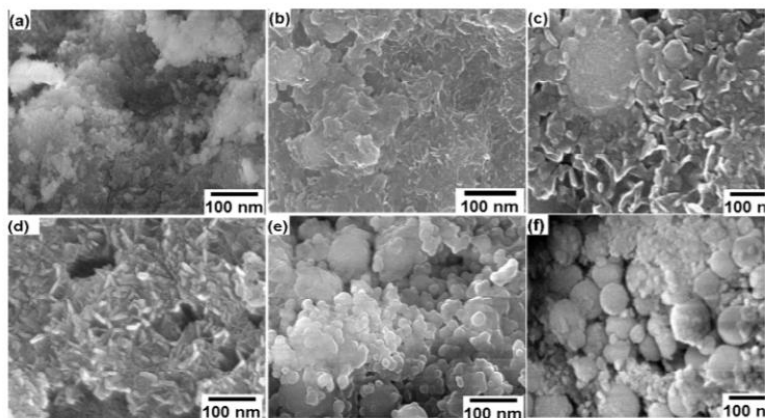
Zo SEM snímok povrchov kompozitov vyplýva, že u materiálu s 10 hm.% prídavku HAp sa uplatňuje zmiešaný lom. U všetkých vzoriek došlo ku krehkým lomom, ktorých rozsah sa zvyšoval so zvyšujúcim sa prídavkom HAp, čo môže byť spôsobené agregáciou HAp častíc. Na *obr. 3.8 (c)* je vidieť lom zhlukov HAp, ešte viac viditeľný je na *Obr. 3.8 (d)* [25].

Štúdie K. Khalil a kol. skúmali možnosti použitia HAp v kombinovanej forme s kovovými matricami. Výskum sa zaoberal vplyvom nanočastíc HAp na mechanické a mikroštruktúrne vlastnosti horčíkových nanokompozitov [28].

Použitý bol horčíkový prášok s čistotou 98,5 % a HAp prášok s čistotou 99 %. Prášky boli rozomleté, zmiešané a následne umiestnené do grafitovej formy, kde prebehlo vysokofrekvenčné indukčné tepelné spekanie (HFIHS) pri teplote 550 °C, následne bol materiál veľmi rýchlo ochladený na izbovú teplotu [29]. Počas zahrievania bol držaný konštantný tlak 30 MPa, ďalej bol tlak zvýšený na 60 MPa s rýchlosťou ohrevu 400 °C/min [28].

Z výsledkov vyplýva, že čím vyššie hmotnostné percento HAp (do 3 hm.%), tým sa zvyšuje mikrotvrdosť ale len do určitej úrovne, potom nasleduje zníženie (nad 3 hm.%). Najlepšie zlepšenie relatívnej hustoty a tvrdosti dosiahli materiály vystužené 1–3 hm.% HAp, kde bolo dosiahnuté maximálnych hodnôt

tvrdosti 70 HV a relatívnej hustoty až 99,7 %, čo mohlo byť spôsobené fragmentáciou častíc HAp v oblasti hranice zrn. Prídavkom HAp nad 3 hm.% nastalo zníženie ako tvrdosti tak aj relatívnej hustoty, čo mohlo byť spôsobené zhľukovaním nanočastíc HAp alebo teplotou spekania 550 °C, ktorá nie je dostatočná na zhutnenie, pretože na zhutnenie čistého HAp sa používa teplota okolo 1000 °C. Z mechanických skúšok vyplýva, že najvyššiu pevnosť v tlaku dosahovala vzorka s 2 hm.% HAp a to 204 MPa, zvyšovaním HAp došlo znova k zníženiu pevnosti. Významnú úlohu v mechanických vlastnostiach zohrali teplota, čas a prítomnosť prísad. Pridaním 1–3 hm.% HAp došlo k zlepšeniu mechanických vlastností, nastalo zlepšenie pevnosti v tlaku o 16 % voči čistému Mg. Z FE–SEM snímky vyplýva, že častice HAp na Obr. 3.9 (a,b) sú častice zle rozložené, Obr. 3.9 (d–f), kde je vysoký percentuálny podiel HAp sú častice zhľukované [28].



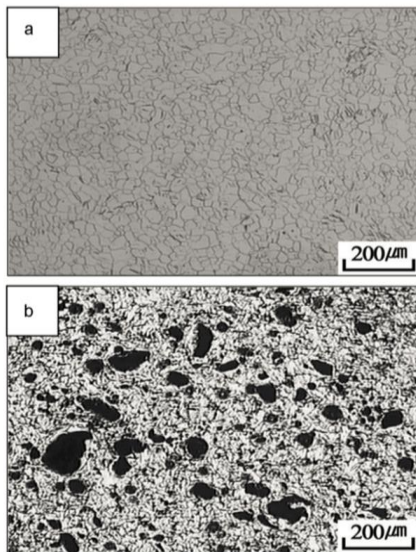
Obr. 3.9 Snímky FE–SEM mikroštruktúry (a) Mg/0HAp, (b) Mg/1HAp, (c) Mg/2HAp, (d) Mg/3HAp, (e) Mg/4HAp, (f) Mg/5HAp[28]

V práci Khanra a kol. sa zaoberali mikroštruktúrou a mechanickými vlastnosťami Mg–HAp kompozitov [30].

Prášok HAp bol chemicky syntetizovaný použitím $\text{Ca}(\text{OH})_2$ s 99% čistotou, a H_3PO_4 s 85% čistotou. Zložky boli rozpustené v destilovanej vode a obidva roztoky boli miešané ultrazvukovo. Suspenzia bola prefiltrovaná, vysušená a vysušený filtračný koláč bol kalcinovaný, následne bol rozdrvený. Mg ingot s čistotou 99,9 % bol roztavený v kelímku z nehrdzavejúcej ocele pod ochrannou atmosférou SF_6 a CO_2 . K roztavenému Mg boli pridané rôzne množstvá práškov HAp (0,5; 10 a 15 hm.%). Ingoty boli podrobené

homogenizácii pri teplote 400 °C po dobu 12 h. Ingoty boli extrudované pri 320 °C a rezané boli na kusy o rôznych veľkostiach.

Mikroštruktúra Mg/10 HAp pozostávala z aglomerovaných častíc HAp, bol pozorovaný pokles zrnitosti medzi mikroštruktúrami Mg/0 HAp a Mg/10 HAp. Bolo zistené že pridaním prášku HAp klesá priemerná veľkosť zrn, u Mg/0 HAp to bolo ~27 μm , zatiaľ čo u kompozitu Mg/10 HAp ~13 μm (Obr. 3.10) [30].



Obr. 3.10 Snímka mikroštruktúry kompozitov (a) Mg/0HAp, (b) Mg10HAp[30]

Častice HAp boli zodpovedné za zjemnenie zrna počas extrúzie, pridaním HAp bol extrúzný tlak zvýšený. Bolo stanovené, že experimentálna tvrdosť kompozitov bola nižšia ako teoretická. Hodnoty tvrdosti boli vypočítané z objemovej frakcie a tvrdosti jednotlivých Mg a HAp. Ako následok zníženia tvrdosti oproti teoretickej hodnote bola predpokladaná prítomnosť rôznych veľkostí aglomerátov HAp v matrici Mg. Prídavkom HAp bola znížená pevnosť v ťahu kompozitov, bolo dosiahnutej maximálnej pevnosti v ťahu ~188 MPa pre kompozit Mg/0 HAp (Tab. 3.1). Najnižšiu pevnosť v ťahu dosiahol kompozit Mg/15 HAp a to ~137 MPa. Pevnosť v tlaku bola zvýšená prídavkom HAp.

Tab. 3.1 *Tabuľka nameraných hodnôt medze klzu a pevnosti v ťahu kompozitov Mg–HAp [30]*

Composition	Sample name	Yield strength (MPa)	Tensile strength (MPa)
0 wt.% HAP	Mg-0 HAP	124.1	187.9
5 wt.% HAP	Mg-5 HAP	122.3	171.1
10 wt.% HAP	Mg-10 HAP	137.0	146.4
15 wt.% HAP	Mg-15 HAP	129.6	136.7

V štúdiu R. Campo a kol. sa zaoberal mechanickými a koróznymi vlastnosťami kompozitov Mg–HAp [31].

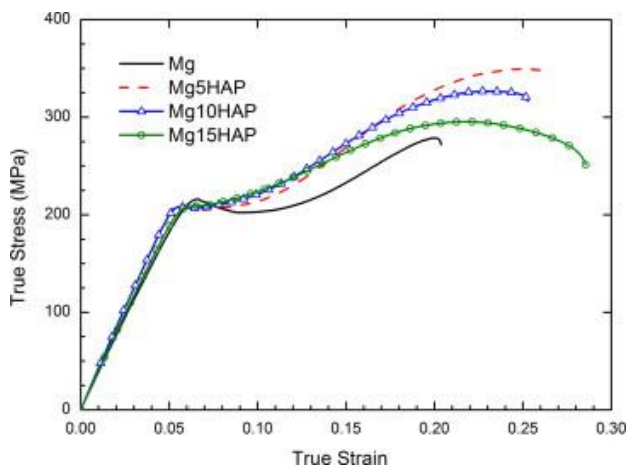
Boli vyrobené kompozity Mg–HAp s prídavkom 5, 10 a 15 hm.% HAp. Východiskovými látkami boli Mg s čistotou 99,8 %, s veľkosťou častíc <45 μm a HAp s veľkosťou častíc <150 μm. Surové prášky boli miešané po dobu 6 h, zhutnené boli izostatickým lisovaním za studena tlakom 250 MPa do silikónových foriem, extrudované boli na vzduchu pri 673 K rýchlosťou 2 mm/s. Boli vyrobené tyče s priemerom 10 mm. Na porovnanie boli vyrobené tyče z čistého Mg [31].

Štúdiu bolo zistené, že mikroštruktúra Mg pozostáva z veľkých zŕn, ktoré sú predĺžené v smere extrúzie a z malých zŕn s veľkým rozsahom veľkostí. Zvyšovaním obsahu HAp sa zrná zmenšujú, majú tendenciu byť rovnobežné. Z testu mikrotvrdości podľa Vickersa, ktoré boli vykonané v pozdĺžnych a priečných smeroch, bolo zistené, že mikrotvrdosť sa zvyšuje s prídavkom HAp [32]. Hodnoty mikrotvrdości pre priečný rez nadobudli vyšších hodnôt ako pre pozdĺžny. Tento výsledok by mohol súvisieť s nižšou strednou veľkosťou zrna v priečnom smere (Tab. 3.2) [33].

Tab. 3.2 *Tabuľka hodnôt mikrotvrdości podľa Vickersa meraná v priečných a pozdĺžnych smeroch rezov kompozitov Mg–HAp[31]*

Vzorka	HV(L) [MPa]	HV(T) [MPa]	$\frac{HV(T)-HV(L)}{HV(L)}[\%]$
čistý Mg	490±10	519±5	5,6
Mg/5 HAp	530±10	560±10	5,4
Mg/10 HAp	580±10	593±7	2,2
Mg/15HAp	610±10	623±9	2,1

Z kompresných testov vyplynulo, že medza klzu u čistého Mg je vyššia ako u Mg–HAp. U horčíka pri izbovej teplote je rozloženie kritického napätia pre systém bazálneho sklzu nižšie než u nebazálnych, na prizmatických a pyramidálnych rovinách. U extrudovaného Mg, keďže je materiál deformovaný v smere extrúzie, systém bazálneho sklzu je zablokovaný vo väčšine zŕn [34]. K tomuto sklzu by mohlo dôjsť vychýlením základnej roviny. Z Obr. 3.11 vyplýva, že zvyšovaním obsahu HAp došlo k zníženiu hodnôt medze klzu, autori sa domnievajú, že to bolo spôsobené uprednostnením bazálneho sklzu.

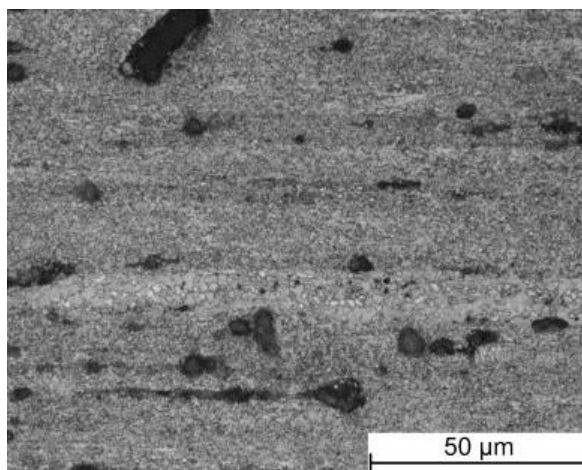


Obr. 3.11 Kompresné krivky Mg a Mg–HAp pri izbovej teplote[31]

Štúdia Witte a kol. sa zaoberali navrhovaním horčíkových zliatin in vivo s prídavkom HAp, pretože vápnik je vhodný na zníženie korózie Mg [35].

Na výrobu Mg–HAp bolo použitých 20 hm% HAp s veľkosťou častíc <40 μm . Bola použitá horčíková zliatina AZ91 s veľkosťou častíc približne 30 μm . Zliatina bola extrudovaná pri teplote 400 $^{\circ}\text{C}$ a mala priemer 18 mm. Z tyče boli vyrobené vzorky. Boli vykonané mechanické, metalurgické hodnotenia a to mikrotvrdosť podľa Vickersa so zaťažením 1000 μN . Mikroštruktúra bola študovaná pomocou SEM. Vzorky podrobené SEM boli rozrezané priečne a pozdĺžne [35].

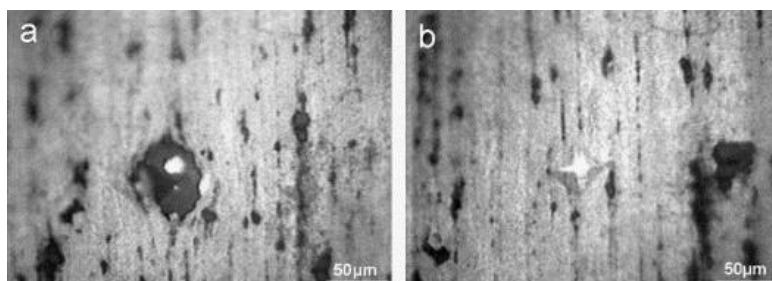
Z Obr. 3.12 je vidieť mikroštruktúru MMC–HAp (kompozit s kovovou maticou) zrná sa javia ako horizontálne pozdĺžne v smere extrúzie. Horčíková matica pozostávala z malých zŕn o veľkosti 1–5 μm , bolo vidieť aj pásy väčších zŕn po neúplnej deformácii častíc prášku. Ďalej boli pozorované apatitové aglomerácie, veľkosti častíc boli 1–20 μm .



Obr. 3.12 Snímka mikroštruktúry MMC–HAp v pozdĺžnom smere[35]

čierne miesta–aglomerované častice HAp v AZ91 D matrici

Skúškou tvrdosti podľa Vickersa bolo zistené, že priemerná $HV_{0,1}$ apatitových aglomerátov dosiahla hodnoty 111, zatiaľ čo priemerná $HV_{0,1}$ u MMC–HAp bola 73. Hodnoty tvrdosti sa menili v rozmedzí 63–98 v závislosti od veľkosti apatitových aglomerátov. Nízka tvrdosť bola pozorovaná pri nehomogénne rozložených aglomerátoch (*Obr. 3.13 a*) [35].

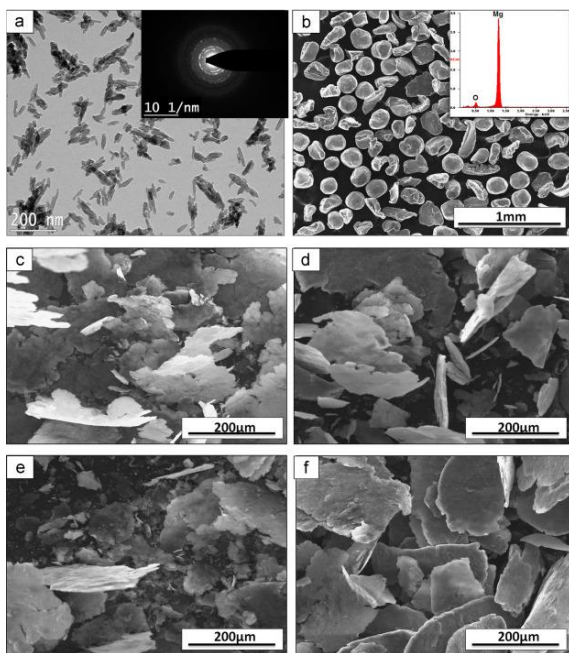


Obr. 3.13 Mikroštruktúra MMC–HAp po teste tvrdosti podľa Vickersa (a) nehomogénne rozložené aglomeráty HAp, (b) homogénne rozložené aglomeráty HAp[35]

Cieľom práce B. Ratna Sunil a kol. bolo vyrobiť kompozit kovovej matrice na báze horčíka (MMC) ako aplikáciu degradovateľného implantátu. Sekundárnou fázou bol nanoprášok HAp s prídavkom 8, 10 a 15 hm.%. Kompozity Mg–HAp boli vyrobené mletím v guľových mlynch a iskrovým plazmovým spekaním. Iskrové plazmové spekanie viedlo k vytvoreniu lamelárnej štruktúry Mg za prítomnosti HAp a MgO v medzilamelárnych oblastiach [36].

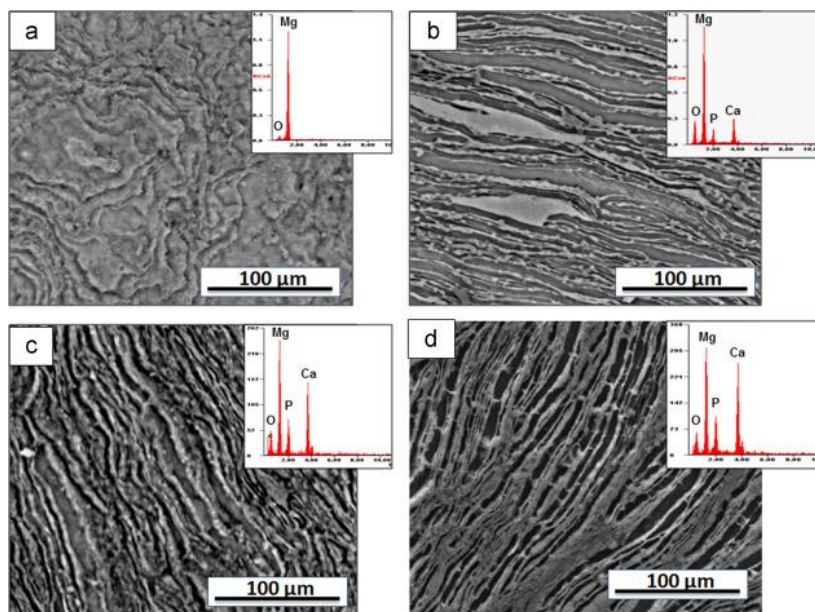
Ako východiskové látky boli použité čistý Mg s priemernou veľkosťou častíc 150 μm a nanočastice HAp s veľkosťou kryštálov 32 nm [37]. Čistý prášok Mg a zmesi Mg–HAp boli mleté po dobu 20 h v guľovom mlyne rýchlosťou 200 ot/min. Boli použité mlecie guľôčky z WC a mlecím médiom bol etanol. Mleté prášky boli následne, spekané v grafitovej forme jednoosým tlakom 50 MPa počas 10 min vo vákuu pri 450 °C použitím SPS. Boli vyrobené kompozity s hrúbkou 5 mm a priemerom 20 mm [36].

Na Obr. 3.14 sú znázornené snímky mikroštruktúry počiatočných a mletých vzoriek. Nanočastice HAp vykazujú ihličkovú morfológiu. Na Obr. 3.14 (b) je znázornená mikroštruktúra čistého Mg pozorovaná SEM a ukázalo sa, že častice mali sférický tvar a niekoľko častíc bolo podlhovastých nepravidelného tvaru s podobnou veľkosťou. Na Obr. 3.14 (c–f) je znázornená mikroštruktúra mletých práškov MMC–Mg, Mg–8HAp, Mg–10HAp a Mg–15HAp. Vplyvom plastickej deformácie došlo k zdeformovaniu častíc na tenké vločky.



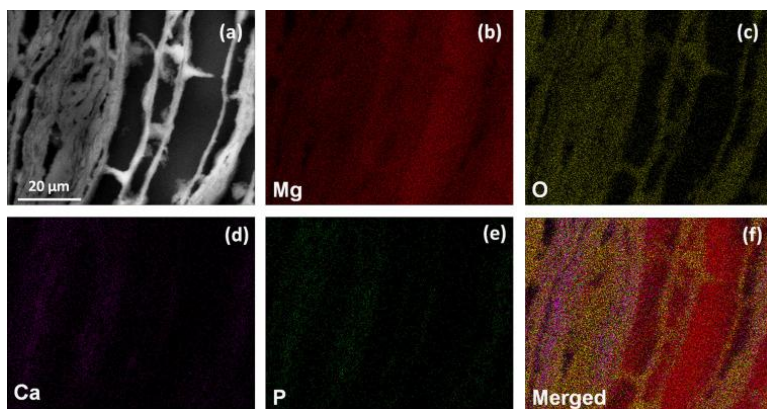
Obr. 3.14 Snímky elektrónovej mikroskopie východiskových a mletých práškov Mg a Mg–HAp, (a) TEM snímka HAp, (b) SEM snímka čistého Mg prášku, (c) MMC–Mg, (d), (e) Mg–10HAp, (f) Mg–15HAp po 20 h mletia[36]

Mikroštruktúralne pozorovanie spekaných vzoriek v režime BSE ukázalo, že došlo k spekaniu materiálu, vzniku lamelárnej štruktúry, kde boli oblasti bohaté na Mg a oblasti tvorené HAp (*Obr. 3.15*).



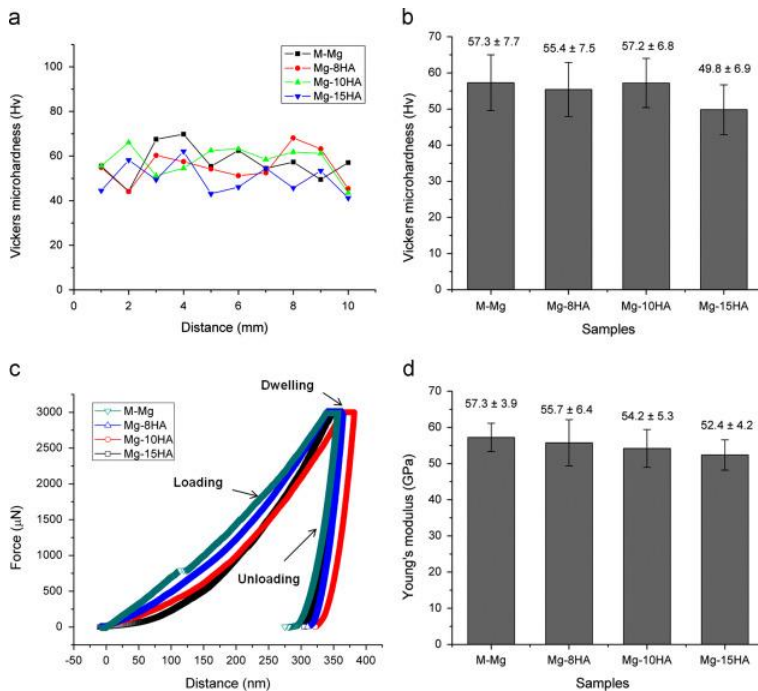
Obr. 3.15 SEM snímky kompozitov (a) MMC-Mg, (b) Mg-8HAp, (c), (d) Mg-15HAp[36]

Na *Obr. 3.16* kompozitu Mg-8HAp boli viditeľné oblasti s rôznym zložením, v medzilamelárnych miestach bol detegovaný vyšší obsah Ca, O a P čo podľa autorov naznačuje prítomnosť MgO a HAp [36].



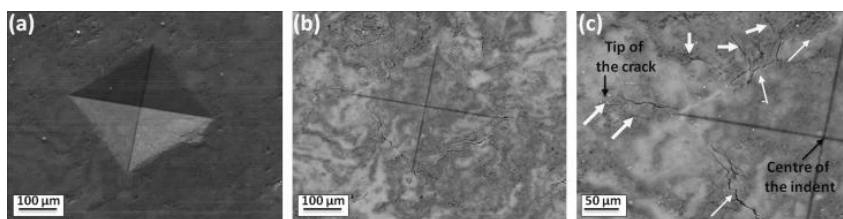
Obr. 3.16 SEM snímka a EDS analýza Mg-8HAp, (a) obraz v režime SE, (b) Mg, (c) O₂, (d) Ca, (e) P, (f) snímka po prekrytí jednotlivých prvkov[36]

Z výsledkov merania mikrotvrdoosti podľa Vickersa HV_{0,1} na dĺžke vzorky 10 mm (Obr. 3.17 a) boli zistené rozdiely (41,2–69,8 HV) čo mohlo byť spôsobené prítomnosťou rôznych fáz (Mg, HAp a MgO).



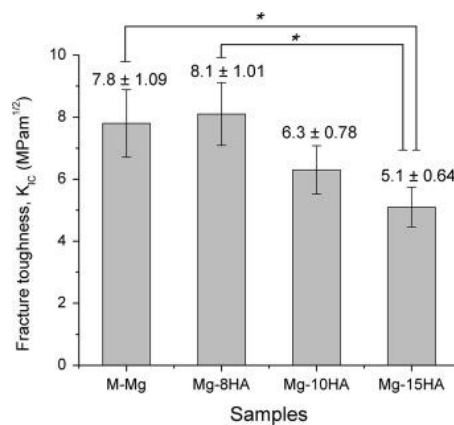
Obr. 3.17 Mechanické vlastnosti kompozitov (a) rozloženie tvrdosti, (b) priemerná tvrdosť, (c) krivky sily počas nanoindentácie, (d) Youngov modul získaný metódou nanoindentácie[36]

Priemerné hodnoty tvrdosti vypočítané pre všetky vzorky sú uvedené na Obr. 3.17 b. Z výsledkov nanoindentáčného testu (Obr. 3.17 c) bolo zistené, že Youngov modul pre všetky vzorky je vyšší ako hodnota čistého Mg (Obr. 3.17 d), tiež bolo zistené, že dochádza k miernemu znižovaniu Youngovho modulu s rastúcim obsahom HAp. Diskontinuita v náraste sily v MMC–Mg vzorky v rozsahu 100–120 nm hĺbky penetrácie môže byť spôsobená miernym zvýšením hĺbky penetrácie v dôsledku delaminácie horčíkovej vločky [38]. Na Obr. 3.18 sú znázornené SEM snímky merania lomovej húževnatosti kompozitu Mg–10HAp. V režime SE neboli vidieť žiadne trhliny ale na BSE snímke toho istého miesta boli pozorované radiálne trhliny v rohoch vrubov. Niekoľko trhlín bolo pozorovaných mimo oddelených rohov na všetkých prítomných vzorkách. Ďalej boli pozorované paralelné trhliny na okrajoch vrubov vo všetkých vzorkách.



Obr. 3.18 SEM snímky kompozitov (a) Mg–10HAp v režime SE, (b) Mg–10HAp v režime BSE, (c) detail[36]

Lomová húževnatosť vzorky Mg–8HAp bola vyššia v porovnaní s ostatnými. S vyšším obsahom HAp bola zvýšená lomová húževnatosť (Obr. 3.19).

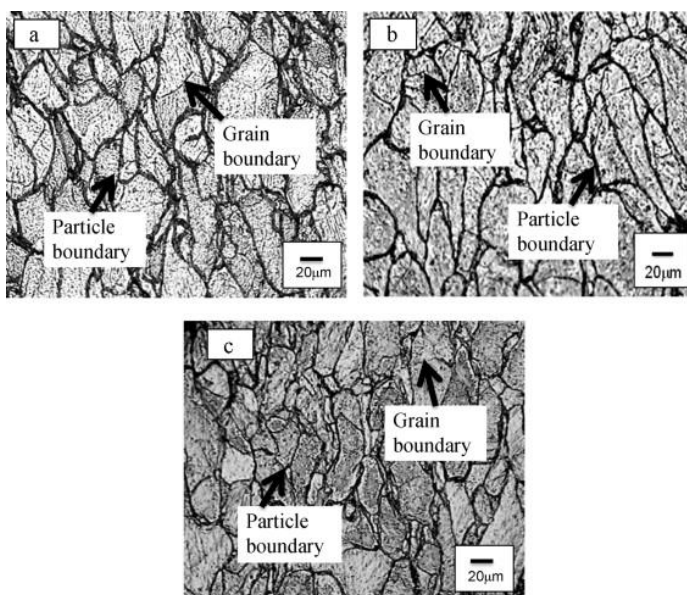


Obr. 3.19 Lomová húževnatosť vzoriek získaná z indentačného testu[36]

3.5 Zliatiny na báze Mg pripravené metódou SPS

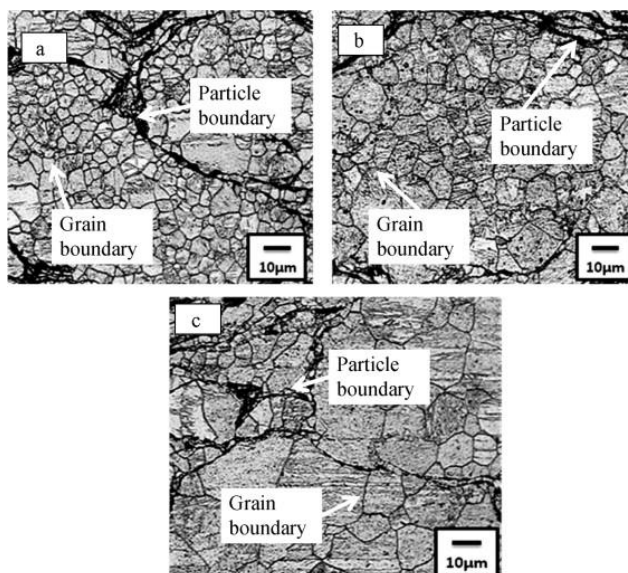
V štúdiu W. Muhammad a kol. sa zaoberali vhodnými podmienkami spekania pre horčík a jeho zliatiny, ďalej sa zaoberali vplyvom SPS na mechanické vlastnosti [39].

Ako základné materiály boli použité prášky čistého Mg so strednou veľkosťou častíc 180 μm a prášky AZ31 z horčíkových zliatin s veľkosťou častíc 10–200 μm. Mikroštruktúra horčíka spekaného pri teplotách 525–585 °C je zobrazená na Obr. 3.20 [39].



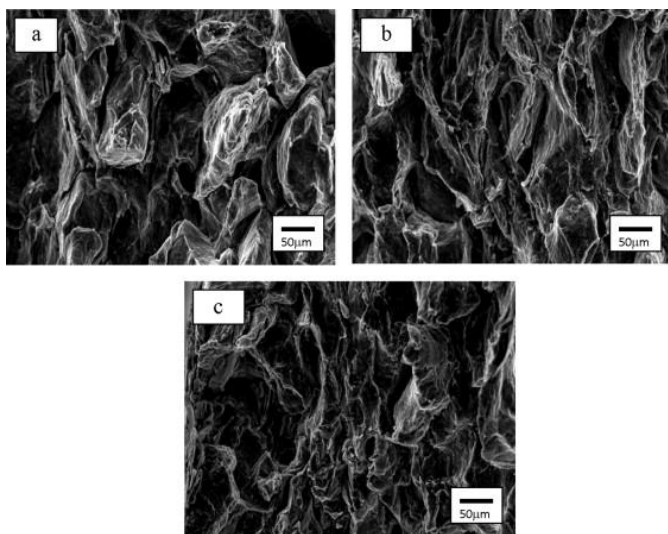
Obr. 3.20 Snímka mikroštruktúry Mg spekaného v rozmedzí teplôt 525–585 °C[39]

Z obrázkov je vidieť, že spekané vzorky boli bez pórov, boli pozorované počiatočné hranice častíc, čo bolo dôkazom existencie oxidov pozdĺž hraníc zŕn [40]. Na *Obr. 3.21* je znázornená mikroštruktúra zliatiny AZ31 spekanej pri teplotách 455–552 °C.



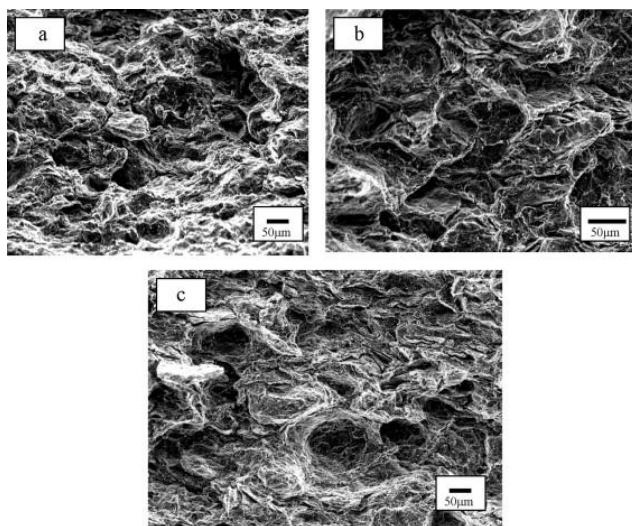
Obr. 3.21 Snímka mikroštruktúry zliatiny AZ31 spekanej v rozmedzí teplôt 455–552 °C[39]

Z obrázku je vidieť, že vzorky neobsahujú póry. V porovnaní so vzorkami Mg sa veľkosť zrna zväčšuje so zvyšujúcou sa teplotou spekania. Z výsledkov stanovenia relatívnej hustoty bolo zistené, že je takmer konštantná bez ohľadu na teplotu spekania. Ďalej možno konštatovať, že SPS bolo účinnou technikou na skompaktovanie Mg a jeho zliatín. Z testov mikrotvrdoosti podľa Vickersa možno konštatovať, že hodnoty tvrdosti Vickers pre spekané vzorky Mg a AZ31 boli takmer konštantné bez ohľadu na teplotu spekania. Z výsledkov ťahovej skúšky vyplynulo, že pevnosť v ťahu sa výrazne zlepšila so zvyšujúcou sa teplotou spekania pre vzorky čistého Mg a zliatiny AZ31. Najvyššia pevnosť v ťahu pre vzorky Mg bola získaná pri teplote spekania 585 °C a dosiahla hodnoty 120 MPa. Pre vzorku zliatiny AZ31 bolo dosiahnutej najvyššej pevnosti v ťahu 160 MPa pri teplote spekania 552 °C. Na Obr. 3.22 sú znázornené snímky lomovej plochy vzoriek Mg spekaných SPS pri rôznych teplotách.



Obr. 3.22 Snímky lomovej plochy vzoriek Mg spekaných SPS pri (a) 525 °C, (b) 552 °C, (c) 585 °C [39]

Z obrázkov je zrejmé, že lomové plochy odpovedajúce časticiam prášku Mg boli zistené pri nižšej teplote 525 °C. Z lomovej plochy vyplýva, že je charakter lomu tvárny. Na Obr. 3.23 sú zliatiny AZ31 spekané pomocou SPS pri rôznych teplotách [39].

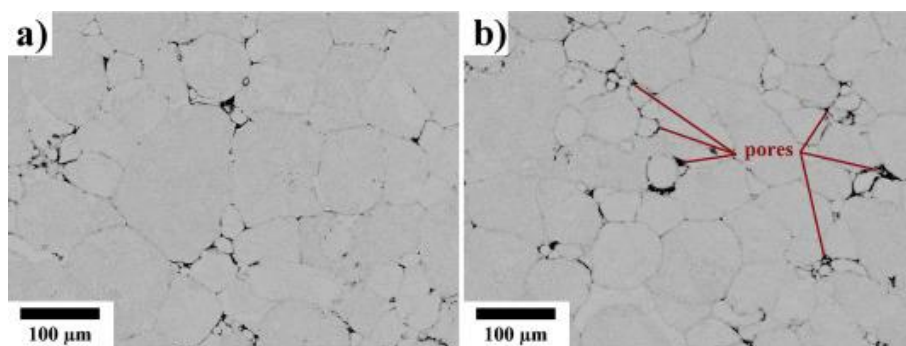


Obr. 3.23 Snímky lomovej plochy zliatiny AZ31 spekanej SPS pri (a) 455 °C, (b) 525 °C, (c) 552 °C [39]

Zo snímky je zrejmé, že niektoré lomové plochy odpovedajúce práškom AZ31 boli pozorované pri nižších teplotách spekania 455 °C (*Obr. 3.23 a*). Z pozorovania povrchu lomu vyplynulo, že keď bola teplota spekania nízka, niektoré hranice zŕn prášku boli slabé kvôli oxidovému filmu, ak teplota spekania bola vysoká hranica oxidu a prášku takmer neovplyvnili správanie [40].

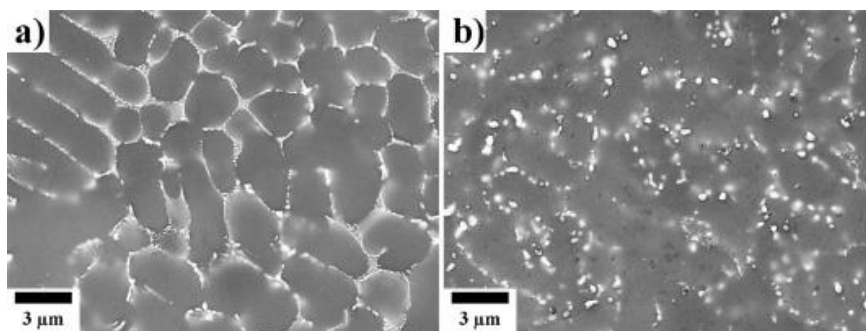
Zliatinou AE42 vo forme prášku sa zaoberali P.Minárik a kol.. Bol sledovaný vplyv teploty spekania na mikroštruktúru a distribúciu intermetalických častíc v zliatine [41].

Prášok komerčnej horčíkovej zliatiny AE42 bol zložený z 4 hm.% Al, 2 hm.% RE. Boli použité častice s veľkosťou <80 μm na SPS vo vákuu pri teplotách spekania 450, 500 a 550 °C. Prášková vzorka bola mechanicky zaťažovaná 20 MPa vo vákuu. Po dobu 120 s bol zapnutý ohrev. Jednoosé externé napätie sa zvyšovalo na max. hodnotu 80 MPa a vzorka bola zahrievaná na teplotu spekania rýchlosťou 120 °C/min a bola spekaná 3 min. Na *Obr. 3.24* sú snímky mikroštruktúry zhutnených vzoriek AE42.



Obr. 3.24 Snímky mikroštruktúry zhutnených vzoriek AE42 spekaných pri (a) 450 °C, (b) 550 °C[41]

Mikroštruktúra všetkých troch vzoriek bola veľmi podobná. Počiatočné častice možno rozpoznať aj po zhutnení, na Obr. 3.24 (b) sú červenými šípkami zvýraznené póry. Rastrovacím elektrónovým mikroskopom boli pozorované sekundárne fázy, ktoré odhalili významný vplyv teploty spekania. Na mikroštruktúre všetkých troch spekaných vzoriek dominovala jemná distribúcia častíc Al₁₁RE₃. Morfológia sekundárnej fázy vzorky spekanej pri 450 °C pripomínala eutektickú jemnú lamelárnu štruktúru (Obr. 3.25 a) pozorovanú v počiatočnom prášku. Rozpad lamiel viedol k zosilneniu globulácií a tvorbe jemných častíc sekundárnej fázy. Vo vzorke spekanej pri 550 °C (Obr. 3.25 b) sa zvýšila veľkosť častíc na úkor ich počtu [42].



Obr. 3.25 Snímka rozdielov fáz Al₁₁RE₃ vplyvom teploty spekania (a) 450 °C, (b) 550 °C[41]

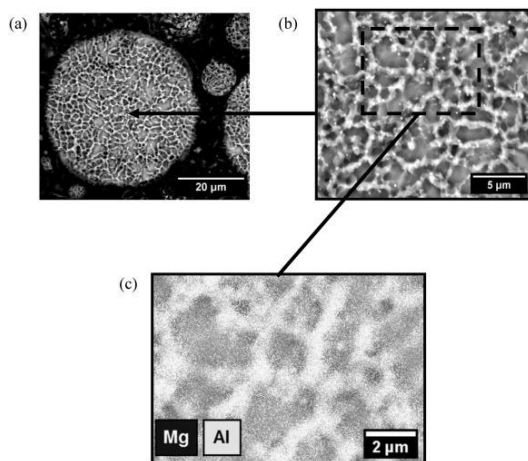
Výsledky ukazujú výrazný vplyv teploty spekania na konečnú pevnosť pri namáhaní v tlaku. So zvyšujúcou sa teplotou klesala pevnosť v tlaku pri 450 °C z 253±3 MPa na 229±6 MPa pri 500 °C.

Práca M. Mondet a kol. sa zaoberá vplyvom SPS na mikroštruktúru a mechanické vlastnosti zliatiny horčíka AZ91 [43].

Ako východiskový materiál pre spekanie SPS bol použitý prášok AZ91, ktorý pozostával zo sférických častíc s priemernou veľkosťou 22 μm . Spekané boli valcové vzorky s priemerom 30 mm a výškou 7 mm. Boli aplikované teploty spekania v rozmedzí 310–500 $^{\circ}\text{C}$ rýchlosťou ohrevu 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ po dobu 5 min [44], [45]. V *Tab. 3.3* je uvedené chemické zloženie práškoveho AZ91 a doštičiek AZ91[43].

Tab. 3.3 Chemické zloženie práškoveho AZ91 a doštičiek AZ91[43]

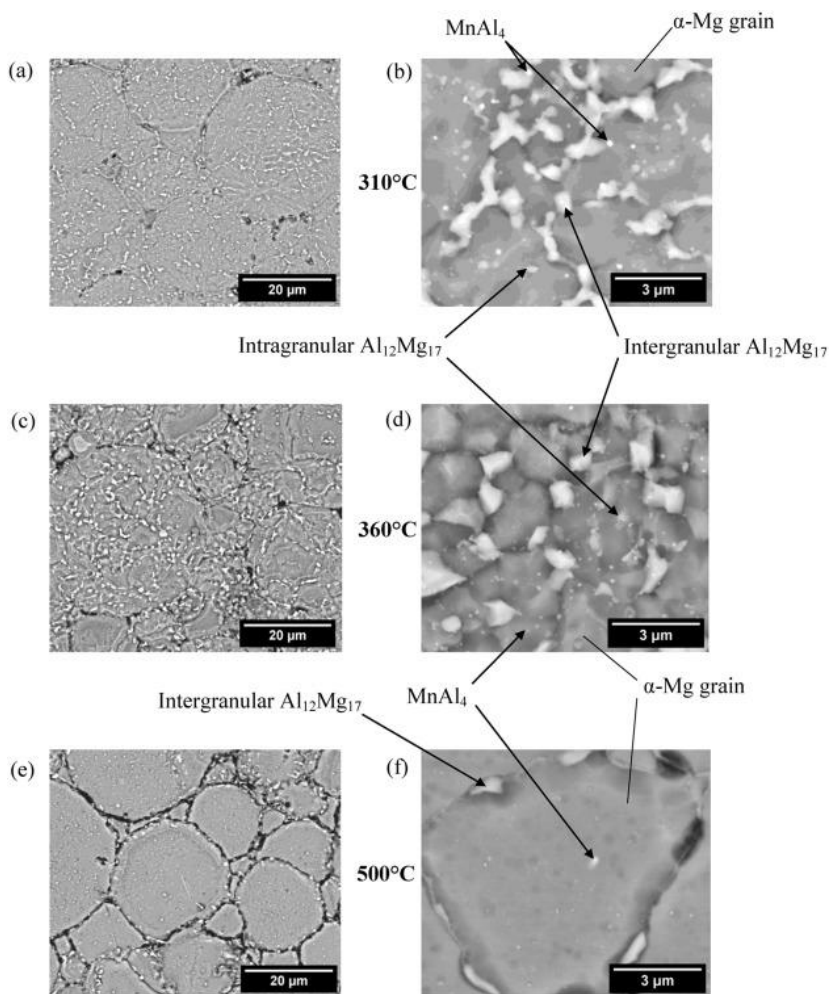
	Weight percentage [wt%]							
	Al	Zn	Mn	Cu	Ni	Si	Fe	Mg
As-atomised AZ91 powder	8.10	0.60	0.26	0.005	<0.001	<0.001	–	Balance
Sandcast AZ91 plates	8.90	0.63	0.22	0.003	0.001	0.03	0.03	Balance



Obr. 3.26 SEM snímky (BSED) častíc atomizovaného prášku AZ91, (a) malé zváženie, (b) veľké zváženie, (c) EDX referenčnej oblasti[43]

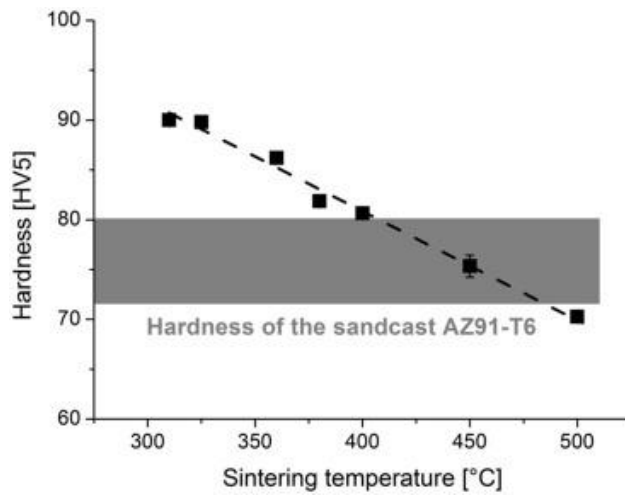
Snímka mikroštruktúry na *Obr. 3.26 (a)* odhaľuje kvázi nepretržitú sieť precipitátov s veľkosťou mikrometrov pozdĺž hraníc zŕn. Na *Obr. 3.26 (b)* je zvýraznená prítomnosť jemnejších precipitátov v kontakte s medzikryštalickými precipitátmi v zrnách. Rozdiel v kontraste naznačuje rozdiel v chemickom zložení zrazenín, čo bolo potvrdené analýzou EDX. *Obr. 3.26 (c)* ukazuje, že Mg je koncentrovanejší v zrnách (sivý kontrast), zatiaľ

čo Al (jasnejší kontrast) je na hraniciach zŕn. Na Obr. 3.27 je výber mikrofotografií SEM pri dvoch zväčšeniach vzoriek spekaných pri 310, 360 a 500 °C.



Obr. 3.27 Snímky SEM spekaného AZ91 tromi teplotami (a), (b) 310 °C, (c), (d) 360 °C, (e), (f) 500 °C[43]

Na všetkých snímkach je možné pozorovať prítomnosť precipitátov $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ na hraniciach zrna spolu s jemnými precipitátmi MnAl_4 . Pri podmienkach spekania 310 a 360 °C bola pozorovaná populácia jemnejších intragranulárnych $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ precipitátov. So zvyšujúcou sa teplotou spekania sa znižuje množstvo precipitátov $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$.



Obr. 3.28 Graf závislosti mikrotvrdosti podľa Vickersa spekanej zliatiny AZ91 v závislosti na teplote[43]

Z mechanických testov bolo stanovené, že tvrdosť podľa Vickersa HV5 klesá lineárne so zvyšujúcou sa teplotou spekania a to od 90 HV pri 310 °C do 70 HV pri 500 °C (Obr. 3.28) [46].

4. Experimentálna časť

4.1 Metodika a experimentálne zariadenia

Charakterizácia práškoveho Mg a HAp bola vykonaná rastrovacím elektrónovým mikroskopom ZEISS EVO LS 10 (SEM).

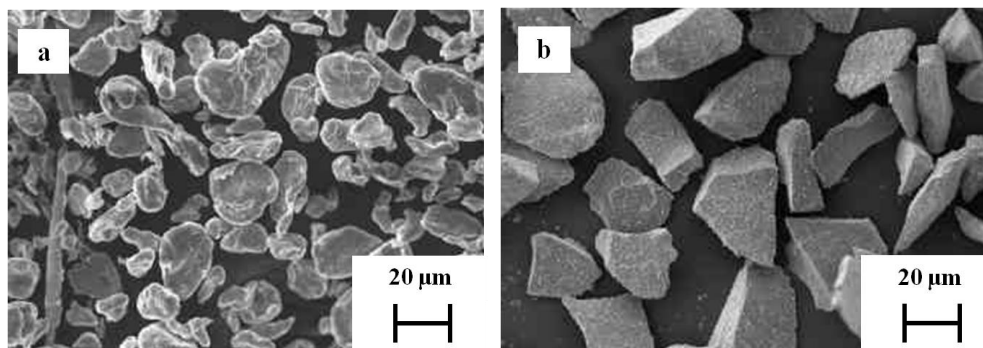
Pripravený experimentálny materiál bol delený na univerzálnom rozbrusovacom prístroji Secotom 50. Vzorky boli zaliate do epoxidovej živice, boli vybrúsené a vyleštené na automatickej brúske Tegamin-25 štandardným metalografickým spôsobom. Ako zmáčadlo a pre oplach vzoriek medzi jednotlivými krokmi bol použitý izopropanol. Záverečným krokom bolo leštenie diamantovou pastou o veľkosti zrna 0,25 μm . Mikroštruktúra bola hodnotená svetelným mikroskopom Zeiss Axio Observer Z1M.

Pre hodnotenie mechanických charakteristík boli pripravené vzorky o rozmeroch 4×4×18 mm. Boli vykonané skúšky trojbodovým ohybom, ktoré boli uskutočnené na univerzálnom trhacom stroji Zwick Z020 podľa ČSN EN ISO 7438. Vzdialenosť podpier bola 16 mm a hodnota polomeru trňa bola 2,5 mm.

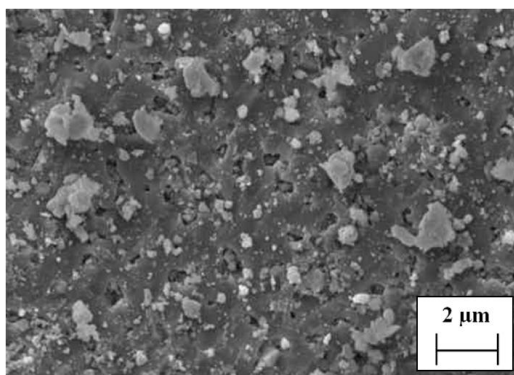
Snímky určené pre fraktografické hodnotenie vzoriek boli zhotovené rastrovacím elektrónovým mikroskopom ZEISS EVO LS 10 (SEM) a to z lomovej plochy po trojbodovom ohybe z oblasti ťahu.

4.2 Základný materiál

V experimentálnej časti bol použitý horčík vo forme kovového prášku s čistotou 99,8% so strednou veľkosťou častíc 27,5 μm (stanovené pomocou prístroja HELOS) dodaný spoločnosťou Goodfellow [47]. Prášok bol pripravený mletím čomu zodpovedá aj nepravidelný tvar častíc (*Obr. 4.1 a*). Bolo zistené, že prášok Mg obsahuje ako častice globulárneho tvaru tak aj tyčinkového. Maximálna veľkosť častíc dosahovala 50 μm a najmenšie častice dosahovali rozmerov 10 μm . Ďalej bol použitý prášok hydroxyapatitu (*Obr. 4.1 b*). Prášok HAp obsahoval častice nepravidelného tvaru s veľkosťou do 230 μm . Pomocou SEM bola študovaná morfológia povrchu častice HAp (*Obr. 4.2*), zo snímky je vidieť značná pórovitosť častíc HAp.



Obr. 4.1 (a) Snímka štruktúry práškoveho Mg, (b) snímka štruktúry práškoveho HAp

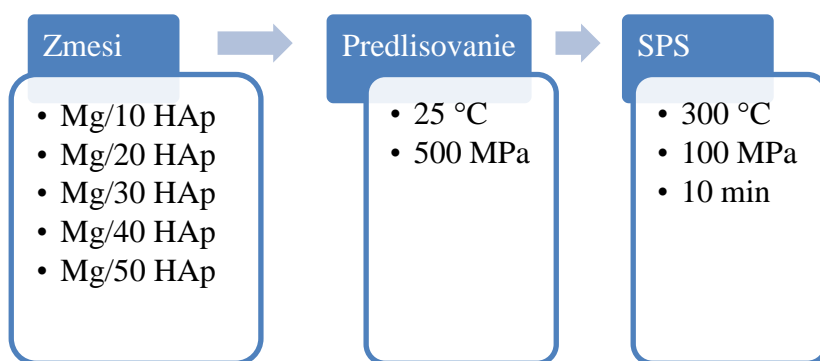


Obr. 4.2 Snímka štruktúry práškoveho HAp

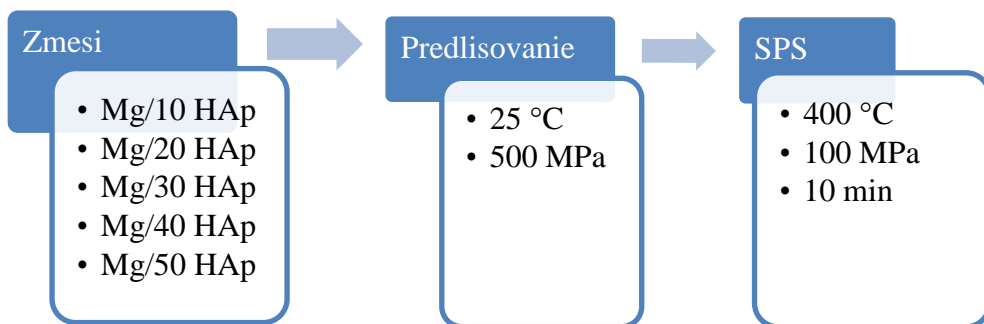
4.3 Príprava experimentálneho materiálu

Bola vykonaná manipulácia s práškovými Mg a HAp v rukavicovom boxe Nitrogen Dry Box 850-NB/110 v prítomnosti inertnej atmosféry dusíka s čistotou 5.0. Z teoretických hustôt a rozmerov lisovacej formy boli vypočítané navážky jednotlivých práškov tak, aby výsledná výška pripravenej tablety bola cca 5 mm. Prášky boli miešané v miešacom zariadení navrhnutom pre tento účel po dobu 1 h rýchlosťou 100 ot/min v inertnej atmosfére N₂.

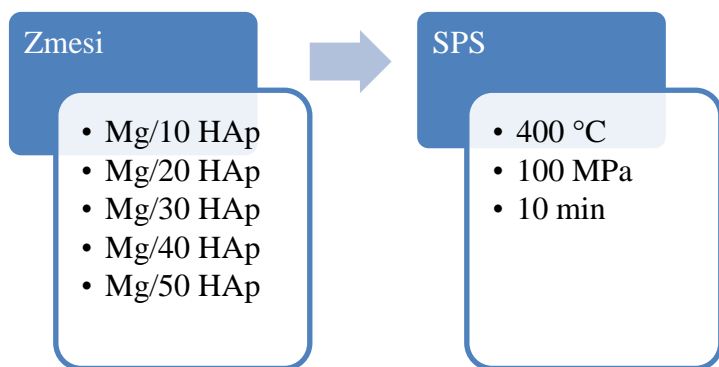
Pripravené zmesi boli spracované v troch sériách, ktorých priebeh je demonštrovaný v schémach Obr. 4.3 až Obr. 4.5. V prvých dvoch sériách boli pripravené zmesi predlisované, tie boli dvojčinne lisované za studena univerzálnym testovacím zariadením Zwick Z250 Allround-Line. Lisovanie prebehlo tlakom 500 MPa rýchlosťou lisovania 2 mm/min. Následne boli pripravené vzorky spekané metódou SPS. V tretej sérii bol vynechaný krok predlisovania a pripravené zmesi boli voľne nasýpané a následne spekané metódou SPS.



Obr. 4.3 Schéma podmienok spracovania prvej série zmesí Mg-HAp

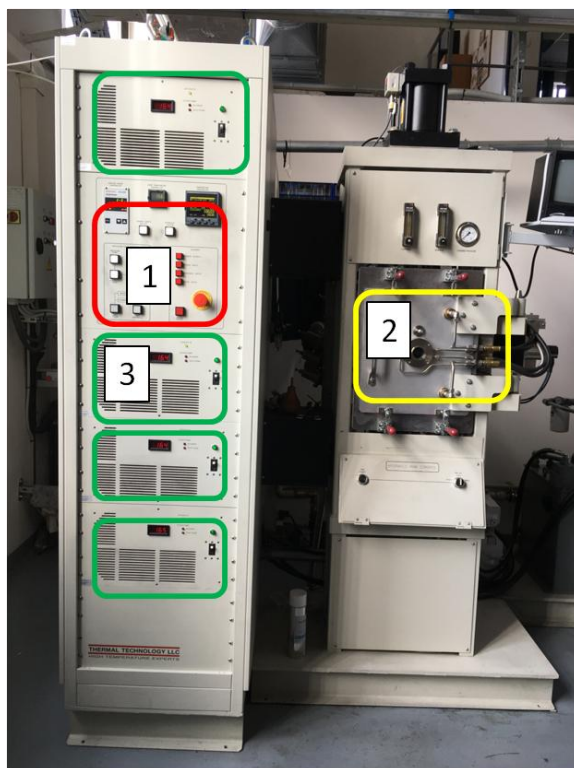


Obr. 4.4 Schéma podmienok spracovania druhej série zmesí Mg-HAp



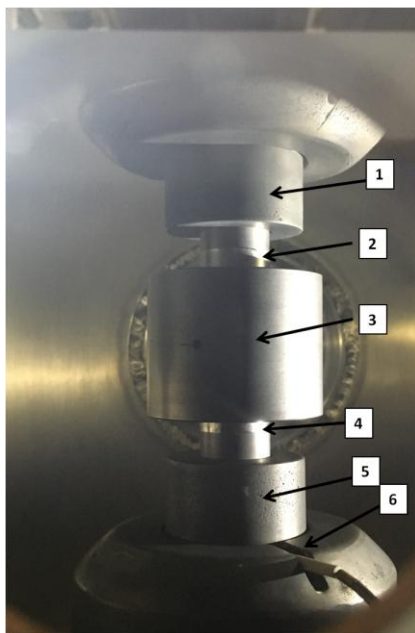
Obr. 4.5 Schéma podmienok spracovania tretej série zmesí Mg–HAp

Vzorky boli spekané iskrovým plazmovým výbojom SPS Thermal Technology LLC, SPS 10-4 10Ton v grafitovej forme pri teplotách 300 a 400 °C. Prístroj SPS Thermal Tehnology LLC, SPS 10-4 10Ton pozostával z riadiacej jednotky (1), vakuovej komory (2) a štyroch napájacích zdrojov paralelne zapojených s maximálnym napätím 10 V (4) (Obr. 4.6). Maximálny výstupný prúd bol 4 kA.



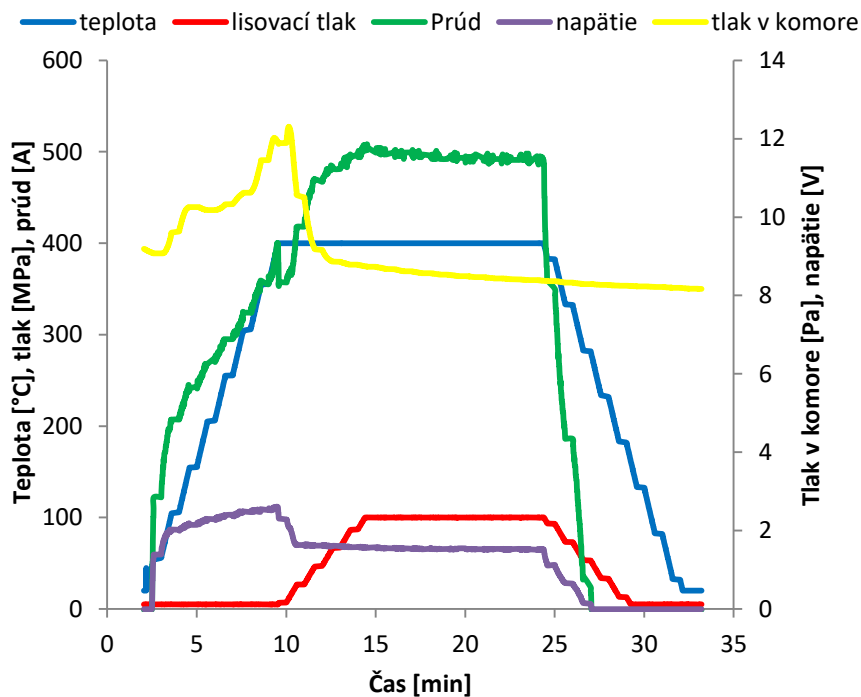
Obr. 4.6 Snímka prístroja SPS Thermal Technology LLC, SPS 10-4 10Ton

Proces spekania bol riadený regulátorom teploty, jednosmerným tlakom a časom spekania. Teplota bola meraná termočlánkom. Vákuová komora bola chladená vodou. Spekanie bolo uskutočnené vo vákuu (pre teplotu spekania nižšiu ako 1200 °C). Obmedzením SPS procesu sú použité grafitové časti, ktoré môžu byť zaťažené maximálnym tlakom 100 MPa. Na Obr. 4.7 je znázornená snímka komory prístroja SPS.



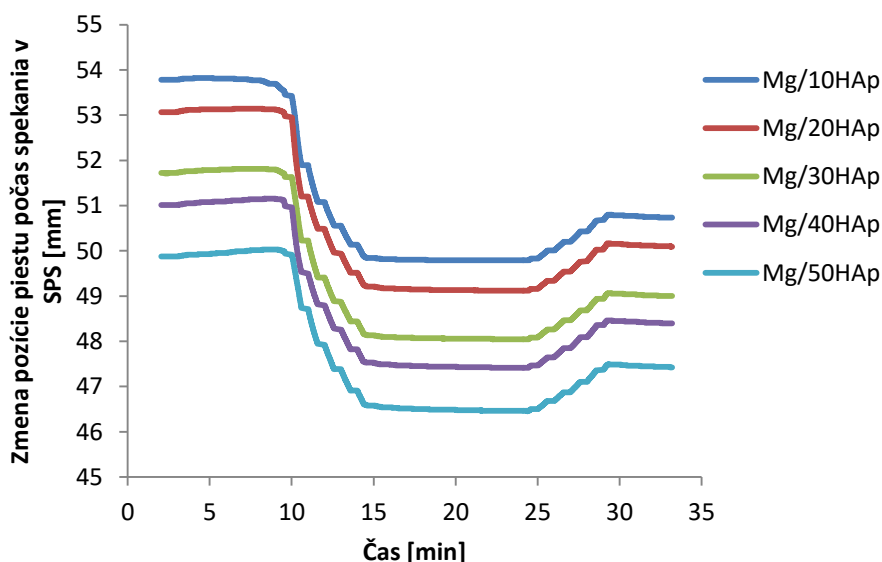
Obr. 4.7 Snímka komory prístroja SPS, 1) ocelový piest lisu, 2) horný grafitový piest, 3) lisovnica so vzorkou, 4) dolný grafitový piest, 5) ocelový piest lisu, 6) termočlánok

Vzorky boli vložené do grafitovej lisovnice medzi dva kúsky grafitovej fólie, uzavreté boli grafitovými piestmi. Vzorka v lisovnici bola umiestnená do spekacej komory SPS prístroja. Na uchytenú formu pôsobil tlak 5 MPa, dosiahnutím tejto hodnoty bol spustený ohrev prívodom elektrického prúdu. Dosiahnutím teploty 300 °C, prípadne 400 °C bolo zahájené lisovanie materiálu tlakom 100 MPa po dobu 10 min, uplynutím doby bola ponechaná vzorka k schladnutiu v komore na teplotu približne 50 °C. Všeobecný priebeh parametrov metódy SPS je znázornený na Obr. 4.8.



Obr. 4.8 Graf závislosti zmeny hodnôt veličín v priebehu procesu spekania pomocou SPS (teplota 400 °C, tlak 100 MPa, obsah HAp 10 hm.%)

Z Obr. 4.9 vidíme krivky v tvare kolísky, tento tvar je spôsobený záznamom polohy vzorky v SPS zariadení po celú dobu, vzorka bola predzaťažená tlakom 5 MPa do doby, kedy bola vzorka vyhrievaná na požadovanú teplotu 400 °C.



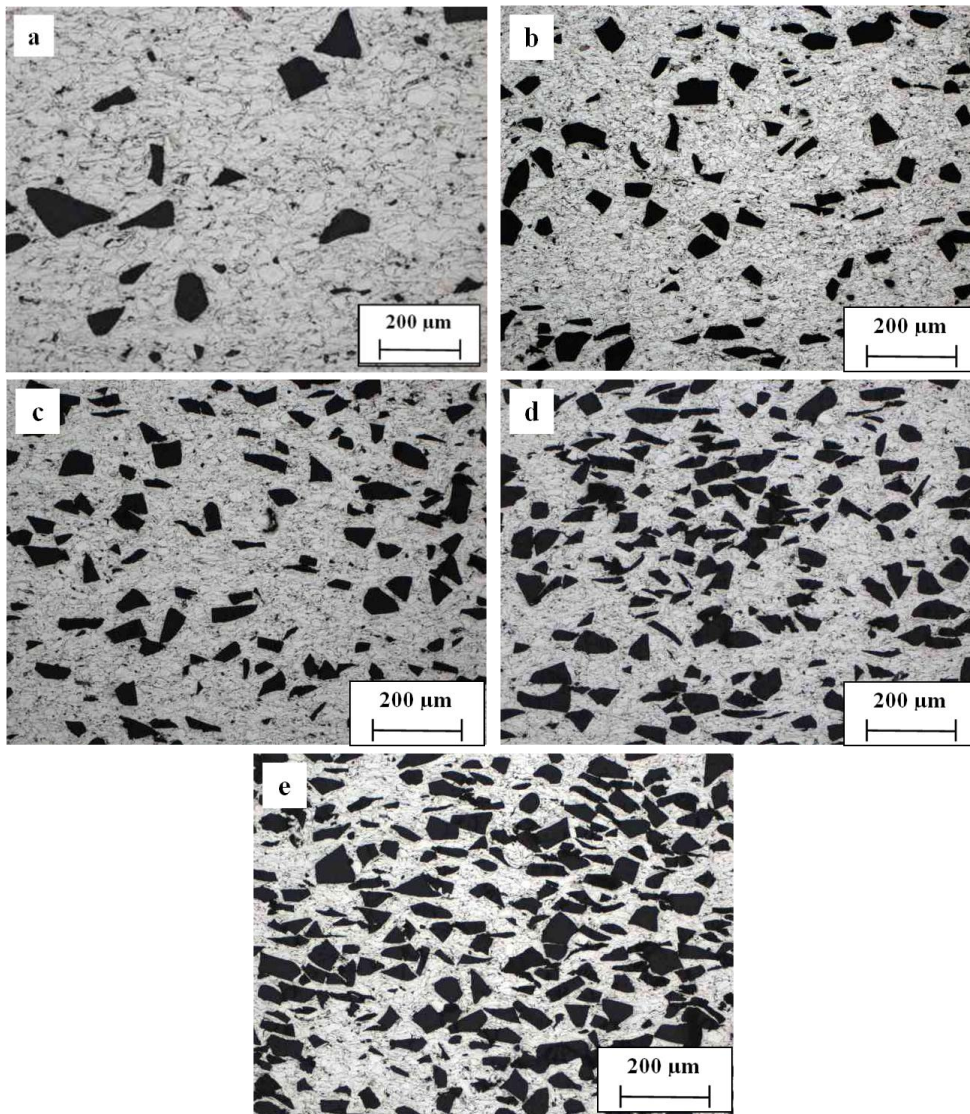
Obr. 4.9 Graf priebehu stlačovania v priebehu metódy SPS pri teplote 400 °C, aplikovaný na vzorkách s rôznym obsahom HAp

Zahájenie lisovania vzorky nastalo požadovaným tlakom, rýchlosťou 20 MPa.min⁻¹. Lineárna oblasť zodpovedá dobe 10 min, po ktorú bola na vzorku aplikovaná požadovaná teplota a tlak. Ukončením ohrevu a znižovaním lisovacieho tlaku na počiatočných 5 MPa je spôsobená ďalšia zmena polohy piestu.

4.4 Analýza predlisovaného materiálu spekaného pri 300 °C

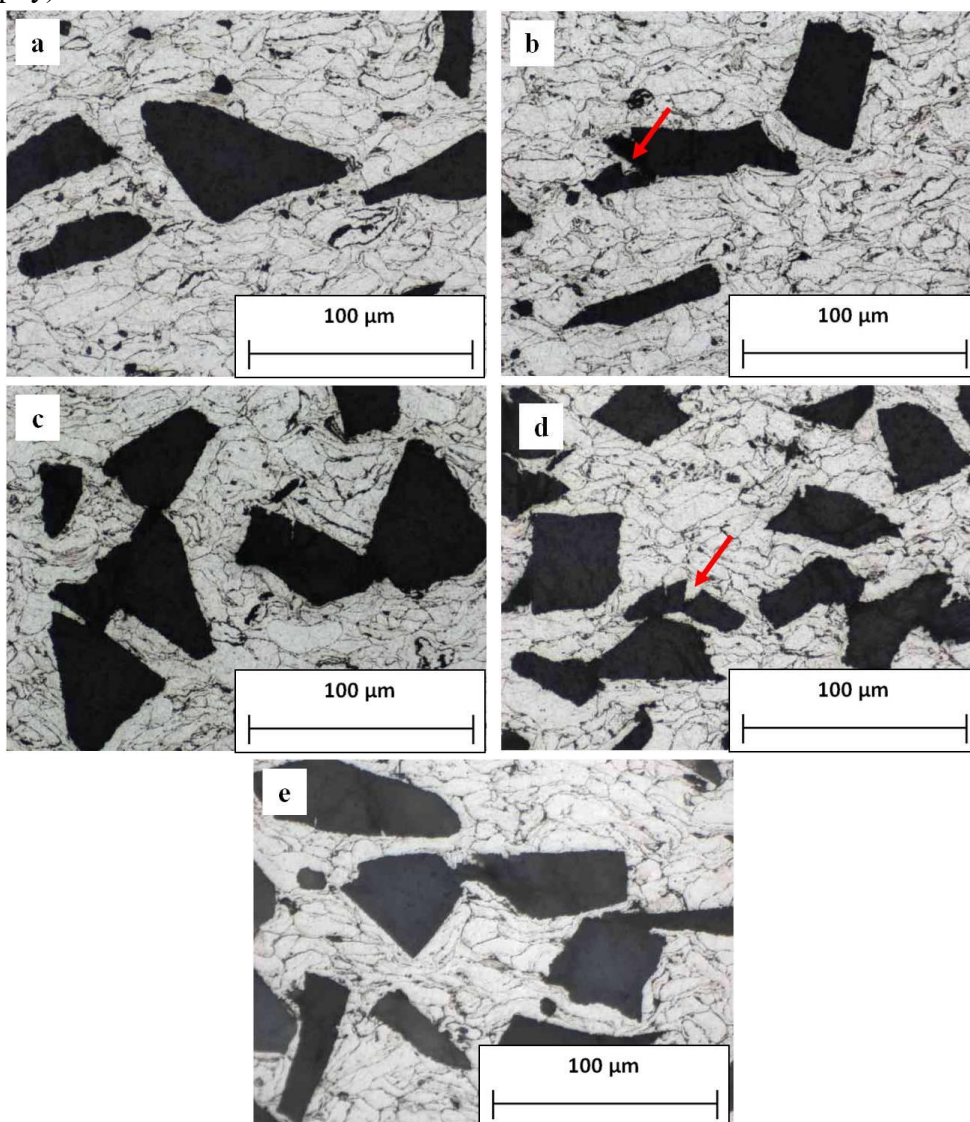
Metalografické hodnotenie

Na Obr. 4.10 je zobrazená mikroštruktúra zmesí Mg/HAp s obsahom 10–50 hm.% HAp predlisovaných za studena tlakom 500 MPa s následným SPS pri 300 °C a 100 MPa. U všetkých zmesí bez ohľadu na zvyšujúce sa množstvo HAp bolo možné pozorovať relatívne homogénne rozloženie častíc HAp (Obr. 4.10 a–e).



Obr. 4.10 Snímky mikroštruktúry materiálov predlisovaných za studena, SPS 300 °C, (a) Mg/10HAp, (b) Mg/20HAp, (c) Mg/30HAp, (d) Mg/40HAp, (e) Mg/50HAp

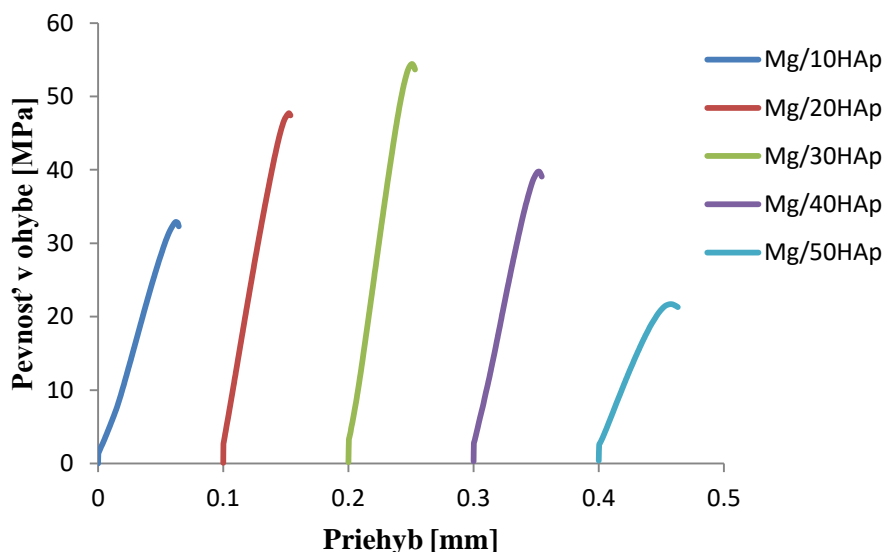
Z detailných snímok mikroštruktúry experimentálnych materiálov spekaných pri 300 °C s väčším priblížením bola pozorovaná okolo častíc HAp len malá deformácia častíc Mg (*Obr. 4.11*). Ani s vyšším obsahom častíc HAp nedochádzalo k značnejšej deformácii častíc Mg okolo častíc HAp. Bolo pozorované praskanie častíc HAp. Častice Mg tesne obklopujú HAp častice a nachádzajú sa aj v ťažko prístupných miestach (viz *Obr. 4.11 b, d* červené šípky).



Obr. 4.11 Detailné snímky mikroštruktúry materiálov predlisovaných za studena, SPS 300 °C, (a) Mg/10HAp, (b) Mg/20HAp, (c) Mg/30HAp, (d) Mg/40HAp, (e) Mg/50HAp

Pevnosť v ohybe

Namerané priebehy ohybových kriviek možno pozorovať na *Obr. 4.12*. Priebehy ohybových kriviek javia do svojej maximálnej hodnoty pevnosti v ohybe lineárny charakter. Experimentálny materiál s obsahom 30 hm.% HAp dosiahol najvyššej hodnoty pevnosti v ohybe a to 54 MPa. Ďalšie zvyšovanie obsahu HAp viedlo k znižovaniu pevnosti v ohybe.



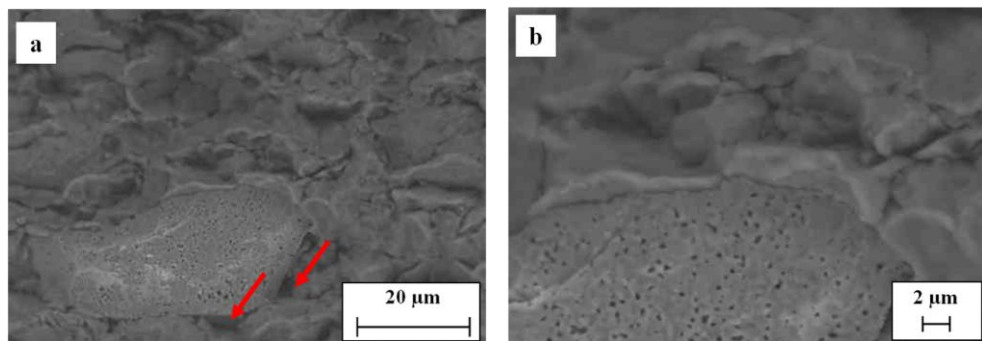
Obr. 4.12 Ohybové krivky experimentálnych materiálov predlisovaných za studena, SPS 300 °C

Fraktografické hodnotenie

K fraktografickému zhodnoteniu sme použili snímky experimentálnych materiálov s najnižším (10 hm.%) a najvyšším obsahom (50 hm.%) HAp. Boli zvolené tieto dve snímky experimentálnych materiálov z dôvodu, že sa nemenil charakter ani priebeh lomu.

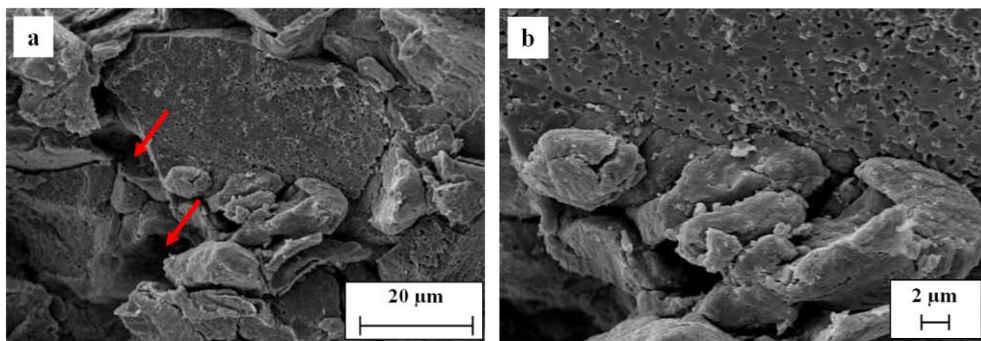
Na snímke *Obr. 4.13 (a)* bolo možné pozorovať jamky po vypadnutých časticiach Mg (červené šípky) a ďalej transkryštalický lom častice HAp. Z hľadiska tvaru častíc možno usudzovať, že došlo k vzájomnému mechanickému uzamknutiu častíc. Na snímke lomovej plochy *Obr. 4.13 (b)*

bolo zrejmé, že častica HAp je značne pórovitá, čo bolo pozorované už pri charakterizácii základného práškoveho materiálu HAp (*Obr. 4.2*).



Obr. 4.13 Lomová plocha (SEM) v režime BSE experimentálneho materiálu Mg10HAp (a), detail (b)

Zo snímky experimentálneho materiálu s obsahom 50 hm.% HAp (*Obr. 4.14 a*) boli pozorované jamky po vypadnutí častí Mg (červené šípky). Na *Obr. 4.14 b* sme pozorovali transkrystalický lom častice HAp rovnako ako u materiálu Mg10HAp. Ďalej možno pozorovať veľké množstvo pórov častice HAp rovnako ako u Mg10HAp.

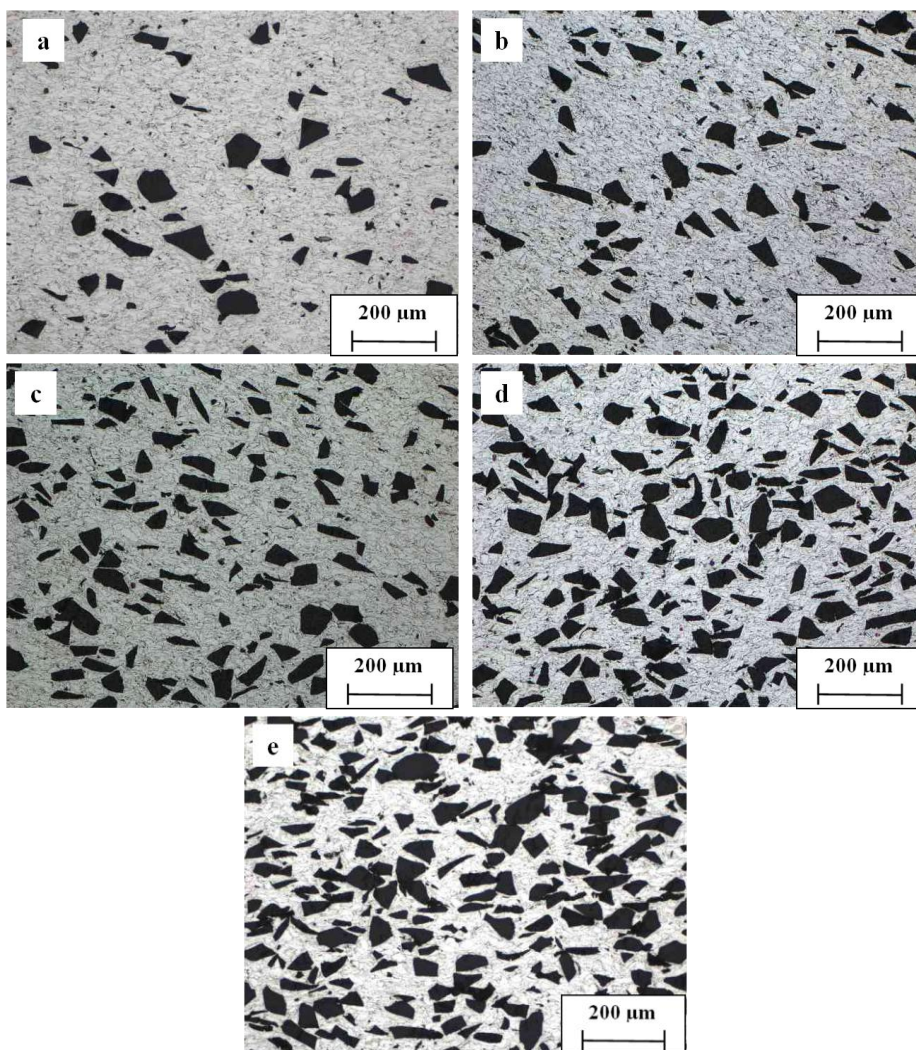


Obr. 4.14 Lomová plocha (SEM) v režime SE experimentálneho materiálu Mg50HAp (a), detail (b)

4.5 Analýza predlisovaného materiálu spekaného pri 400 °C

Metalografické hodnotenie

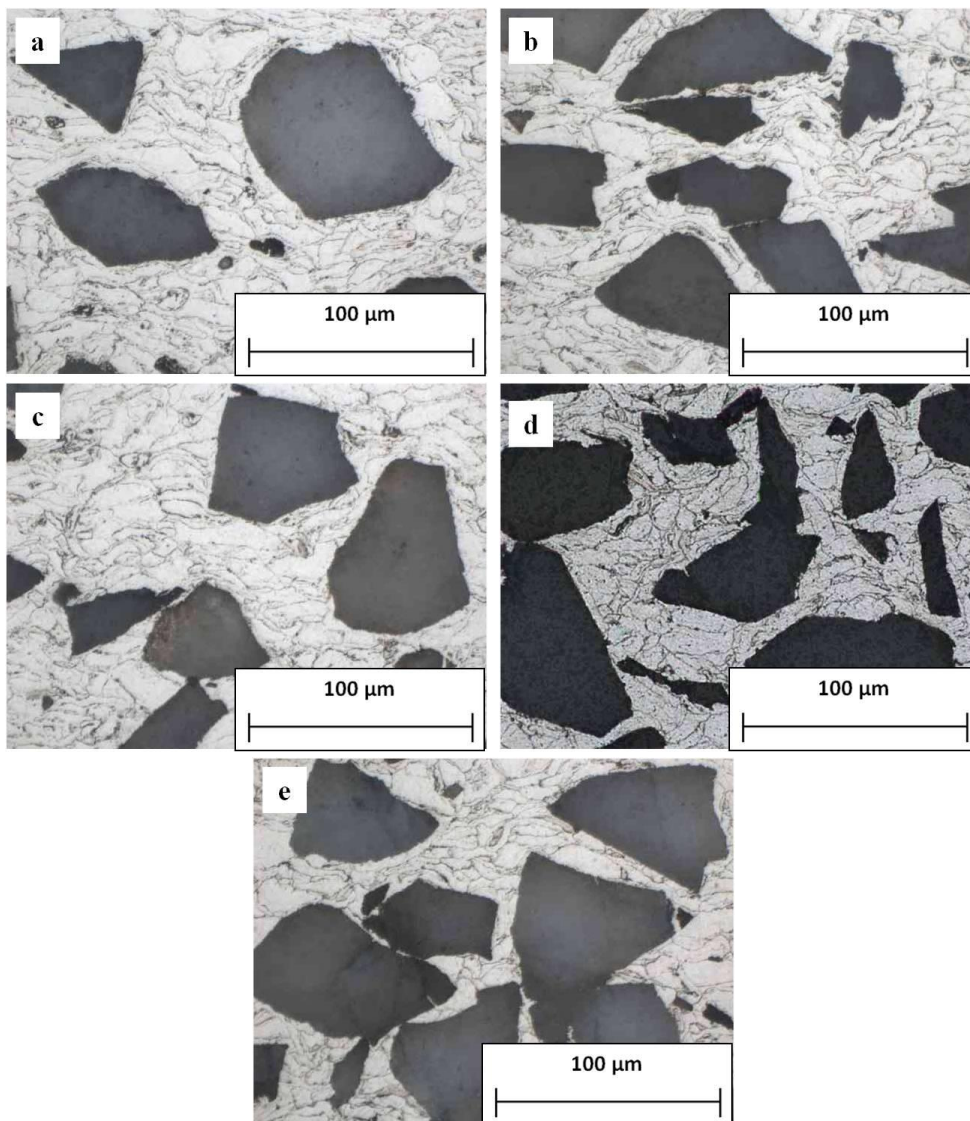
Na Obr. 4.15 bolo možné pozorovať mikroštruktúru materiálov predlisovaných za studena tlakom 500 MPa s následným SPS pri 400 °C a tlaku 100 MPa s obsahom 10–50 hm.% HAp.



Obr. 4.15 Snímky mikroštruktúry materiálov predlisovaných za studena, SPS 400 °C, (a) Mg/10HAp, (b) Mg/20HAp, (c) Mg/30HAp, (d) Mg/40HAp, (e) Mg/50HAp

Rovnako ako v prípade zmesí spekaných pri 300 °C bolo možné pozorovať rovnomerné rozloženie častíc HAp vo všetkých vzorkách bez ohľadu

na množstvo HAp (Obr. 4.15 a–e). Zo snímok mikroštruktúry s väčším priblížením bola pozorovaná deformácia častíc Mg v okolí častíc HAp.

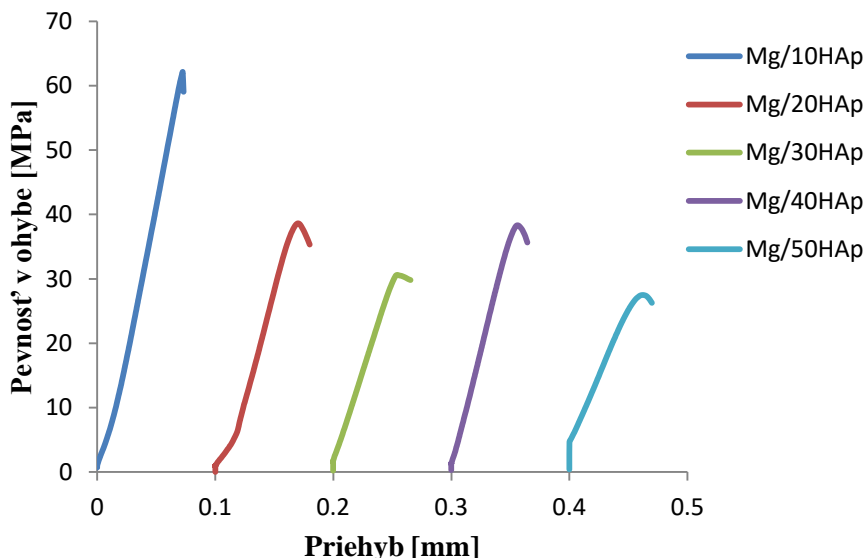


Obr. 4.16 Detailné snímky mikroštruktúry materiálov predlisovaných za studena, SPS 400 °C, (a) Mg/10HAp, (b) Mg/20HAp, (c) Mg/30HAp, (d) Mg/40HAp, (e) Mg/50HAp

Deformácia častíc Mg v okolí častíc HAp bola rovnaká, ale so zvyšujúcim sa obsahom častíc HAp sa zvyšoval aj podiel Mg, ktorý bol deformovaný práve vplyvom prítomných častíc HAp. (Obr. 4.16 a–e).

Pevnosť v ohybe

Na Obr. 4.17 bolo možné pozorovať priebehy ohybových kriviek druhej série experimentálnych materiálov. Najvyššej pevnosti v ohybe 62 MPa dosiahol experimentálny materiál s obsahom 10 hm.% HAp. S ďalším zvýšením obsahu HAp došlo k zníženiu pevnosti v ohybe.

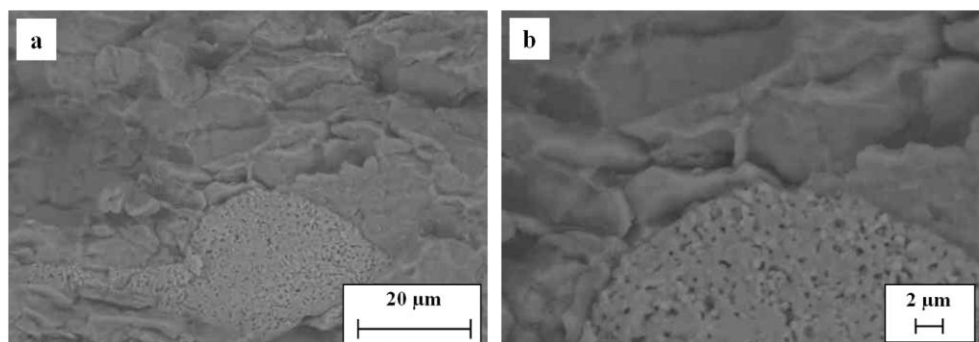


Obr. 4.17 Ohybové krivky experimentálnych materiálov predlisovaných za studena, SPS 400 °C

Fraktografické hodnotenie

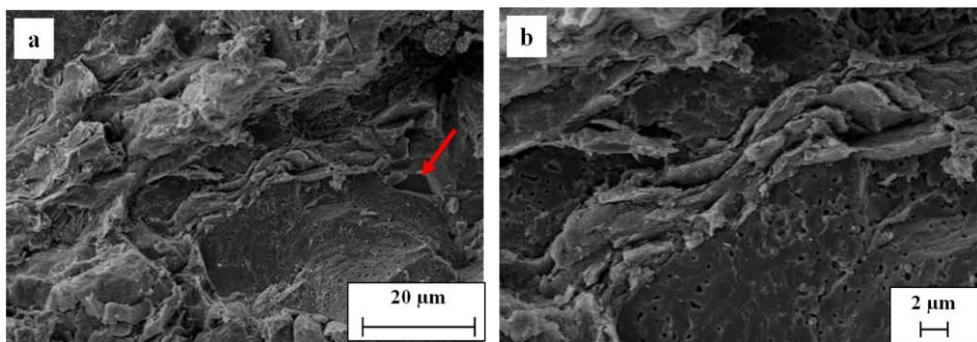
K fraktografickému zhodnoteniu boli použité snímky materiálov s obsahom 10 a 50 hm.% HAp.

Na Obr. 4.18 (a) bol pozorovaný transkryštalický lom častice HAp. Z obrázkov bolo možné usúdiť, že častice Mg boli výrazne deformované, nie je viditeľná pórovitosť v miestach styku viacerých častíc. Ďalej bolo možné pozorovať značnú pórovitosť častice HAp (Obr. 4.18 b).



Obr. 4.18 Lomová plocha (SEM) v režime BSE experimentálneho materiálu Mg10HAp (a), detail (b)

Na snímke lomovej plochy experimentálneho materiálu s obsahom 50 hm. % HAp (Obr. 4.19 a) bolo možné pozorovať miesta po vypadnutých časticách Mg (červené šípky), nakoľko medzi časticami Mg a HAp nedošlo k difúznemu spojeniu. Na Obr. 4.19 b bol pozorovaný transkryštalický lom častice HAp.

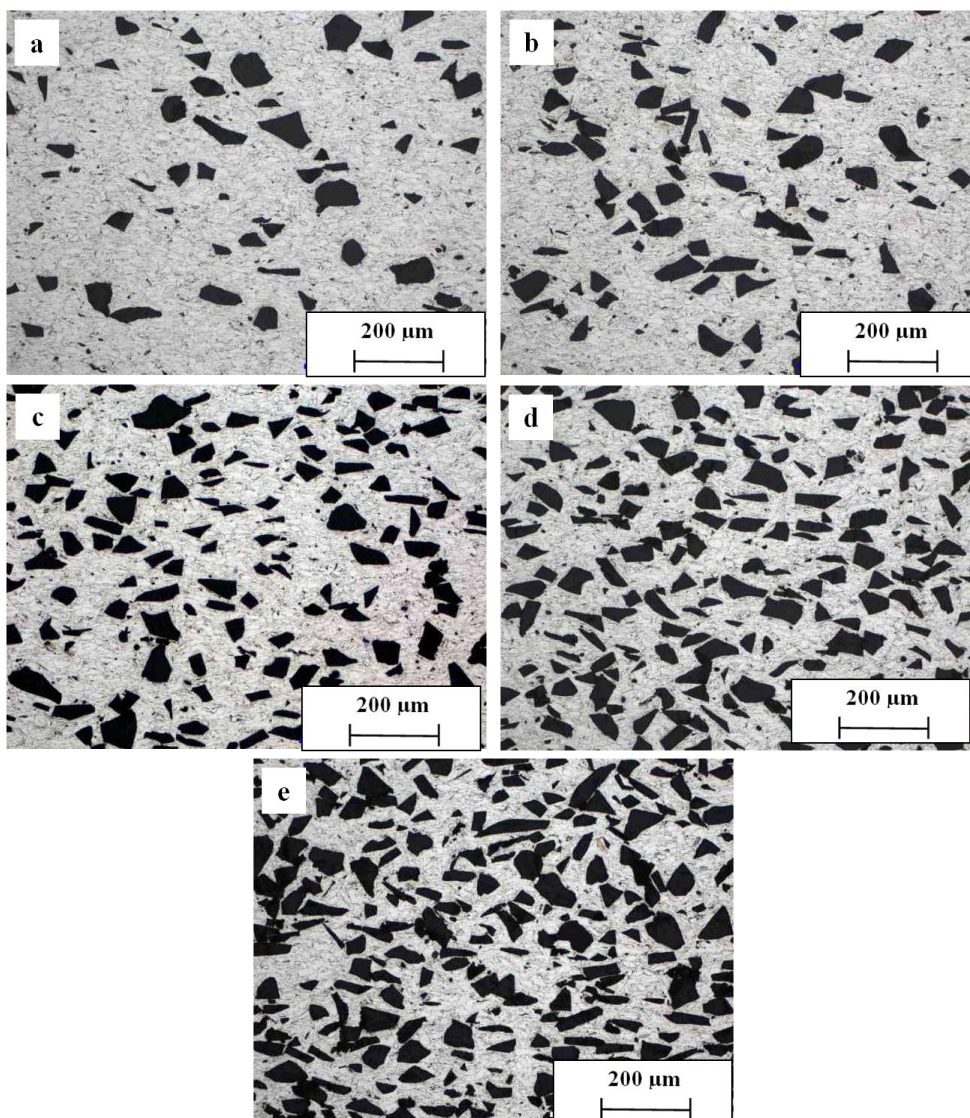


Obr. 4.19 Lomová plocha (SEM) v režime SE experimentálneho materiálu Mg50HAp (a), detail (b)

4.6 Analýza voľne sypaného materiálu spekaného pri 400 °C

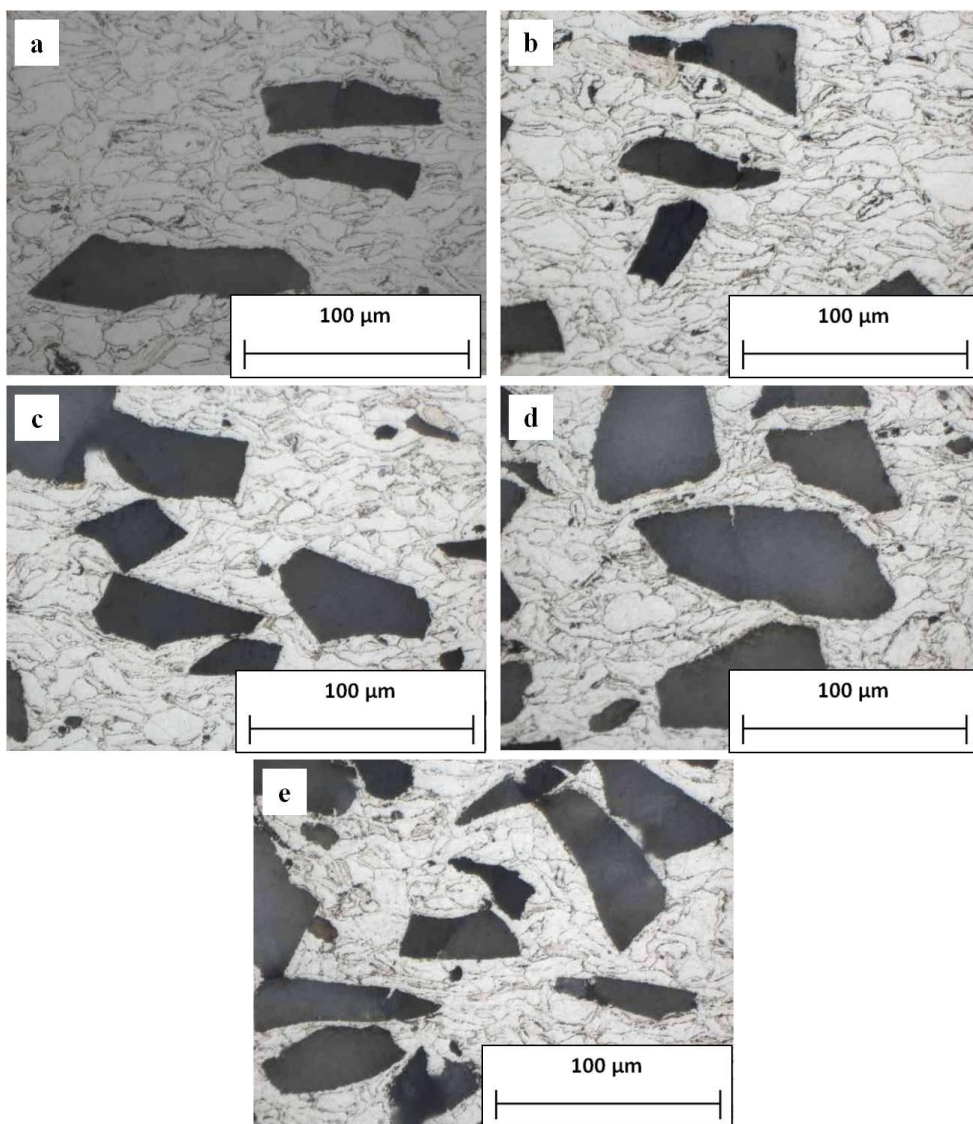
Metalografické hodnotenie

Na Obr. 4.20 sú snímky zmesi práškov Mg/HAp s obsahom HAp 10–50 hm.%, ktoré boli voľne sypané do grafitovej formy a následne spracované metódou SPS pri teplote 400 °C a tlaku 100 MPa. Zo snímok mikroštruktúr možno skonštatovať, že ako v prípade predlisovaných experimentálnych materiálov s následným SPS pri 300 °C a 400 °C bolo pozorované homogénne rozloženie častíc HAp u všetkých vzoriek bez ohľadu na obsah častíc HAp (Obr. 4.20 a–e).



Obr. 4.20 Snímky mikroštruktúry materiálov voľne sypaných, SPS 400 °C, (a) Mg/10HAp, (b) Mg/20HAp, (c) Mg/30HAp, (d) Mg/40HAp, (e) Mg/50HAp

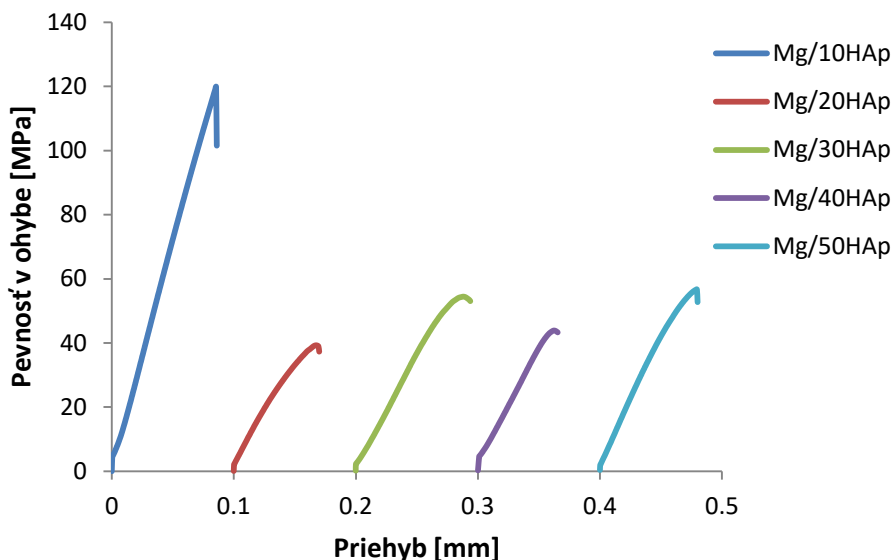
Zo snímok mikroštruktúr experimentálnych materiálov voľne sypaných s väčším priblížením bola pozorovaná v okolí častíc HAp deformácia častíc Mg. Čím bol vyšší obsah HAp, tým došlo k väčšej deformácii častíc Mg v okolí častice HAp (Obr. 4.21 a–e). Najväčšia deformácia častíc Mg bola pozorovaná u vzorky s obsahom 50. hm % HAp (Obr. 4.21 e).



Obr. 4.21 Detailné snímky mikroštruktúry materiálov voľne sypaných, SPS 400 °C, (a) Mg/10HAp, (b) Mg/20HAp, (c) Mg/30HAp, (d) Mg/40HAp, (e) Mg/50HAp

Pevnosť v ohybe

Priebehy ohybových kriviek voľne sypaných zmesí možno vidieť na *Obr. 4.22*. Ohybové krivky vykazujú lineárny charakter až do maximálnej hodnoty pevnosti v ohybe. Experimentálny materiál s obsahom 10 hm.% HAp dosahoval najvyššej hodnoty pevnosti v ohybe 120 MPa. S vyšším obsahom HAp bolo dosiahnutej podstatne nižšej pevnosti v ohybe.

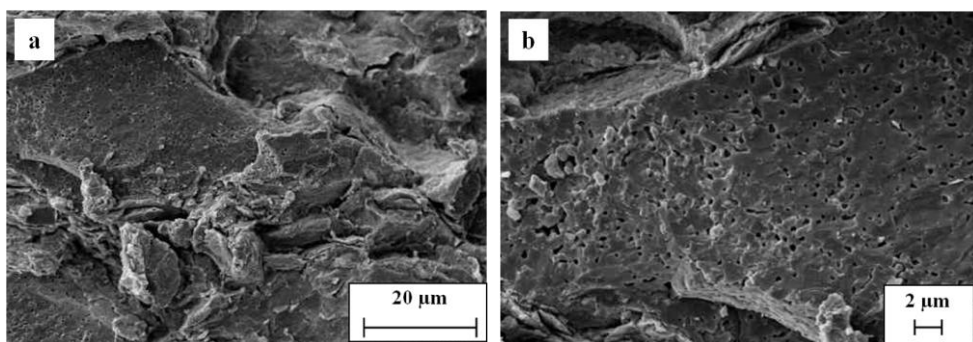


Obr. 4.22 Ohybové krivky experimentálnych materiálov voľne sypaných, SPS 400 °C

Fraktografické hodnotenie

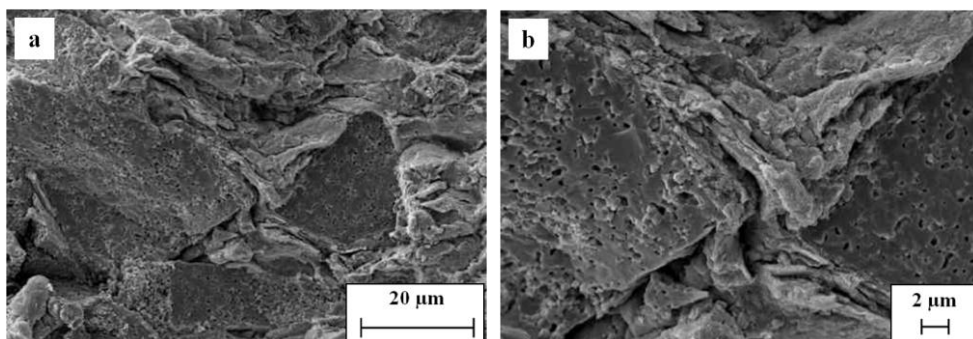
Bolo uskutočnené fraktografické hodnotenie po vykonaní skúšky trojbodovým ohybom v oblasti ťahu u materiálov voľne sypaných do grafitovej formy.

Na snímkach lomových plôch *Obr. 4.23 a, b* bolo možné pozorovať značnú deformáciu častíc, podľa ktorej možno usudzovať, že častice sú vzájomne mechanicky uzamknuté. Na *Obr. 4.23 b* bol pozorovaný transkryštalický lom častice HAp, rovnako ako u predlisovaných materiálov bolo možné pozorovať veľké množstvo pórov častice HAp.



Obr. 4.23 Lomová plocha (SEM) v režime SE experimentálneho materiálu Mg10HAp (a), detail (b)

U snímok s vyšším obsahom HAp (Obr. 4.24 a, b) pri lome došlo k menšiemu vypadávaniu častíc zo štruktúry, bola tu pozorovaná výraznejšia deformácia častíc Mg, teda došlo k lepšiemu mechanickému uzamknutiu častíc. Na Obr. 4.24 b bol pozorovaný krehký štiepny lom častice HAp.

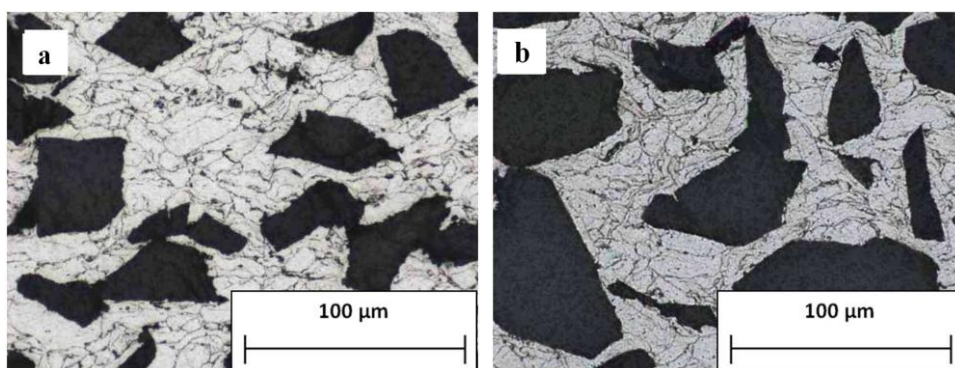


Obr. 4.24 Lomová plocha (SEM) v režime SE experimentálneho materiálu Mg50HAp (a), detail (b)

5 Diskusia výsledkov

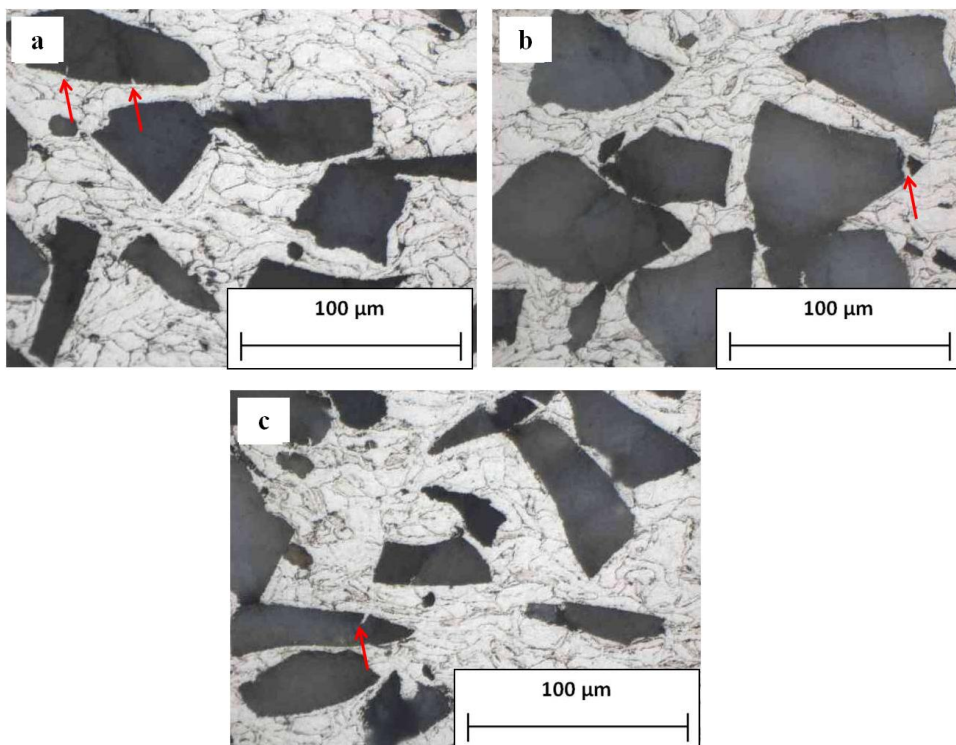
V práci boli pripravené tri série experimentálnych materiálov práškoveho Mg a HAp. Prvé dve série materiálov boli pripravené predlisovaním za studena tlakom 500 MPa s následným spekaním metódou SPS pri 300 °C (prvá séria) a 400 °C (druhá séria). V oboch prípadoch bol pri spekaní metódou SPS použitý tlak 100 MPa a spekanie prebiehalo po dobu 10 min. Tretia séria materiálov bola voľne sypaná do grafitovej formy s následným SPS pri teplote 400 °C, tlakom 100 MPa po dobu 10 min.

Zo snímok mikroštruktúry vyplýva, že u predlisovaných aj u voľne sypaných vzoriek viedlo miešanie 100 ot/min po dobu 1 h k homogénnej distribúcii častíc HAp v celom objeme materiálu, na rozdiel od práce Witte a kol. [35], kde bol výsledný materiál značne heterogénny. U prvej série materiálov (SPS 300 °C) bola pozorovaná menšia deformácia častíc Mg než v prípade druhej série materiálov (SPS 400 °C), čo mohlo byť spôsobené plastickou deformáciou vplyvom zvýšenia teploty pri SPS. V prípade vyššej teploty spekania metódou SPS sa výraznejšia deformácia Mg častíc prejavuje najmä v okolí častíc HAp (Obr. 5.1).



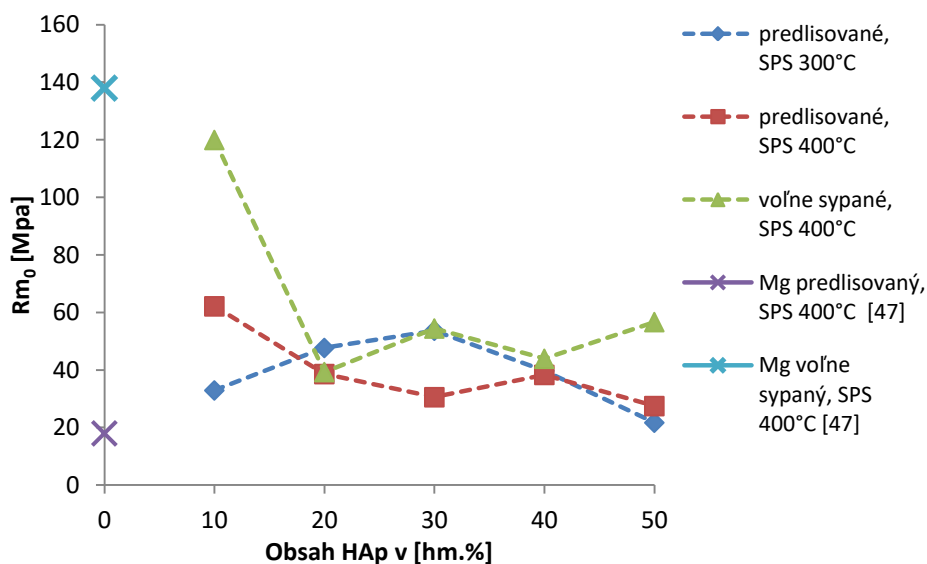
Obr. 5.1 Snímky mikroštruktúry experimentálnych materiálov Mg/40HAp, (a) predlisované, SPS 300°C, (b) predlisované, SPS 400 °C

Rovnako v prípade voľne sypaných zmesí Mg a HAp spekaných pri rovnakej teplote dochádza k výraznejšej deformácii častíc Mg v okolí HAp. Z pozorovania snímok mikroštruktúry (Obr. 5.2) u lisovaných vzoriek (1. a 2. séria) aj u sypaných (3. séria) možno skonštatovať, že u častíc Mg došlo k tvárnemu lomu, zatiaľ čo u častíc HAp nastal v ojedinelých prípadoch krehký lom (červené šípky).



Obr. 5.2 Snímky mikroštruktúry experimentálnych materiálov Mg/50HAp, (a) predlisované, SPS 300 °C, (b) predlisované, SPS 400 °C, (c) voľne sypané, SPS 400 °C

Z výsledkov pevnosti v ohybe možno skonštatovať, že najvyšších hodnôt pevnosti v ohybe dosahovali materiály s obsahom 10 hm.% HAp (2. a 3. séria) a ďalej s vyšším obsahom HAp bolo dosiahnutej nižšej pevnosti v ohybe. U 1. série materiálov dosiahla najvyššej pevnosti v ohybe vzorka s obsahom 30 hm.% HAp.



Obr. 5.3 Grafická závislosť medze pevnosti v ohybe na obsahu HAp

Porovnaním predlisovaných materiálov spekaných pri 400 °C s prácou Březiny [47], ktorý pripravil materiál čistého Mg za rovnakých podmienok, ktorého hodnota medze pevnosti dosahovala 18 MPa, bolo zaznamenané zvýšenie medze pevnosti na 62 MPa u materiálu Mg10HAp pripraveného rovnakým spôsobom (Obr. 5.3). Ďalším zvyšovaním obsahu HAp hodnota pevnosti v ohybe mierne klesala, napriek tomu všetky vzorky dosiahli pevnosti v ohybe vyššej než hodnota čistého Mg pripraveného za rovnakých podmienok [47]. Na zvýšenie pevnosti mohla mať vplyv väčšia deformácia častíc Mg v okolí HAp (Obr. 5.1 b). Prítomný HAp pravdepodobne kompenzuje nevýhodu obojstranného lisovania, kedy sú častice najviac deformované v najväčšej blízkosti lisovacích piestov. Vzhľadom k jeho obmedzenej možnosti plastickej deformácie je prenášané napätie na okolité častice Mg, ktoré sa výrazne deformujú. Zatiaľ čo častice HAp sa nedeformujú vôbec, prípadne v ojedinelých prípadoch dochádza k ich prasknutiu. Vzhľadom k tomu, že v materiály neboli nájdené trhliny, možno predpokladať, že tieto praskliny sú v priebehu procesu vyplnené plastickey deformovaným Mg. Vyšší obsah HAp

však vedie k oslabeniu materiálu z dôvodu slabého spojenia častíc Mg a HAp, ktoré nie sú spojené difúzne, ale len mechanicky. U materiálu čistého Mg pripraveného voľným sypaním s následným SPS 400 °C tlakom 100 MPa dosahoval maximálnych hodnôt pevnosti v ohybe 138 MPa [47], u materiálu Mg10HAp pripraveného rovnakým spôsobom došlo k zníženiu medze pevnosti na 120 MPa (*Obr. 5.3*). Zníženie pevnosti vzorky s 10 hm.% HAp oproti vzorke pripravenej z čistého Mg [47] možno vysvetliť takto. V prípade spracovania voľne sypaného materiálu metódou SPS pri teplote 400 °C a tlaku 100 MPa dochádza k výraznej plastickej deformácii v celom objeme vzorky, takto pripravený čistý Mg dosahuje vysokých pevností v ohybe. Prídavkom HAp, ktorý nie je s časticami Mg difúzne spojený nastáva len mechanické uzamknutie v štruktúre, hranice medzi Mg a HAp pôsobia ako najslabší článok materiálu a prípadný zdroj trhlín.

Z pozorovania snímok lomovej plochy všetkých troch sérií experimentálnych materiálov možno skonštatovať, že bol pozorovaný transkryštalický, čiastočne interkryštalický lom Mg a transkryštalický lom častíc HAp vo všetkých vzorkách.

6 Záver

Bol pripravený objemový experimentálny materiál horčika s obsahom 10–50 hm% HAp predlisovaním za studena tlakom 500 MPa s následným SPS pri teplote 300 a 400 °C, ďalej bol pripravený materiál voľným sypaním práškov priamo do grafitovej formy s následným SPS pri 400 °C tlakom 100 MPa. U takto pripravených experimentálnych materiálov bola sledovaná mikroštruktúra, pevnosť v ohybe a fraktografia.

Prvým krokom prípravy zmesí Mg a HAp bolo miešanie práškov v miešacom zariadení po dobu 1 h rýchlosťou 100 ot/min, ktorý viedol k homogénnej štruktúre, častice HAp boli rovnomerne distribuované v celom objeme vzorky. Zvýšením teploty spekania došlo k väčšej deformácii častíc Mg okolo častíc HAp, k zníženiu vypadávania častíc Mg. Zvýšenie teploty spekania nemalo vplyv na deformáciu častíc HAp. Rovnako zvýšením obsahu HAp vo vzorke voľne sypaných materiálov malo za následok väčšiu deformáciu častíc Mg.

Z výsledkov pevnosti v ohybe vyplynulo, že najvyšších hodnôt pevností dosahovali experimentálne materiály s najnižším obsahom HAp (10 hm.%). V prípade predlisovaných zmesí materiálov Mg a HAp spekaných pri teplote 400 °C došlo u všetkých vzoriek zvýšeniu hodnôt pevnosti oproti čistému Mg [47], z dôvodu, že častice HAp uľahčujú plastickú deformáciu častíc horčika v materiály. Z lomových plôch všetkých experimentálnych materiálov možno skonštatovať, že prevládal transkryštalický lom častíc Mg a transkryštalický lom častíc HAp, s vyššou teplotou spekania došlo k lepšiemu difúznemu spojeniu častíc Mg a mechanickému uzamknutiu častíc HAp.

Z výsledkov pozorovania mikroštruktúry, snímok lomových plôch a ohybových kriviek sa ako najvhodnejší materiál na použitie javí vzorka voľne sypanej zmesi Mg a HAp s obsahom 10 hm.% HAp. Mechanické vlastnosti

materiálov pripravených z práškových zmesí Mg-HAp spracovaných metódami práškovej metalurgie by mohli byť zlepšené optimalizáciou rozhrania Mg a HAp častíc, aby dochádzalo k lepšiemu prenosu napätia.

7 Zoznam skratiek a značiek

Skratka	Význam
BSE	Spätne rozptýlené elektróny
BSED	Detektor spätne rozptýlených elektrónov
EDS	Energiovo disperzná analýza
EDX	Energiovo disperzná röntgenova spektroskopia
EPAC	Konsolidácia elektrickým impulzom
HAp	Hydroxyapatit
HCP	Hexagonálna kryštalografická sústava
HFIHS	Vysokofrekvenčné indukčné tepelné spekanie
HV	Tvrdosť podľa Vickersa
MMC	Kompozitný materiál s kovovou maticou
PM	Prášková metalurgia
SE	Sekundárne rozptýlené elektróny
SEM	Rastrovací elektrónový mikroskop
SPS	Iskové plazmové spekanie
TEM	Transmisná elektrónová spektroskopia

8 Zoznam použitej literatúry

- [1] SKOTNICOVÁ, Kateřina. Prášková metalurgie: studijní opory : učební text, scénáře, testy. Vyd. 1. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2013. ISBN 978-80-248- 3378-1.
- [2] TORRALBA, José M. a Mónica CAMPOS. Toward high performance in Powder Metallurgy. *Revista de Metalurgia* [online]. 2014, **50**(2), e017 [cit. 2016-12-08]. ISSN 00348570.
- [3] PLAZMOVÉ NÁSTŘIKY A SPÉKÁNÍ PRÁŠKŮ PROUDEM: Spark Plasma Sintering (SPS). *Scienceworld* [online]. [cit. 2018-12-28].
- [4] ADVANCED CERAMICS AND POWDER METALLURGY: SPARK PLASMA SINTERING. *KuLeuven* [online]. [cit. 2018-12-28].
- [5] GREENWOOD, N. N a A EARNSHAW. Chemistry of the elements. 2nd ed. Oxford: ButterworthHeinemann, 1997, xxii, 1341 s. : il., tab. ISBN 0750633654.
- [6] MORDIKE, B.L., EBERT, T.: Magnesium: Properties — applications — potential, Materials Science and Engineering: A, Volume 302, Issue 1, 15 April 2001, Pages 37- 45, ISSN 0921-5093
- [7] AKAO, M.;Aoki. Mechanical properties of sintered hydroxyapatite for prosthetic applications. *Journal of Materials Science* [online]. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1981, **16**(3), 809-812 [cit. 2018-12-29]. DOI: 10.1007/BF02402799. ISSN 0022-2461.
- [8] Your Specialty Chemical Resource: Magnesium (Mg) Metal and Magnesium Powder. *Reade*[online]. [cit. 2018-12-28].
- [9]PORTER, Frank. Zinc handbook: properties, processing, and use in design. New York: M. Dekker, c1991. Mechanical engineering (Marcel Dekker, Inc.), 73. ISBN 08-247- 8340-910.
- [10] PARISOT, R., S. FOREST, A.-F. GOURGUES, A. PINEAU a D. MAREUSE. Modeling the mechanical behavior of a multicrystalline zinc coating on a hot-dip galvanized steel sheet. Computational Materials

- Science [online]. 2000, 19(1-4), 189-204 [cit. 2016-05- 15]. DOI: 10.1016/S0927-0256(00)00155-5. ISSN 09270256.
- [11] ZHANG, Zhen; eakins. On the formation of adiabatic shear bands in textured HCP polycrystals. *International Journal of Plasticity* [online]. Elsevier, 2016, **79**, 196-216 [cit. 2018-12-28]. DOI: 10.1016/j.ijplas.2015.12.004. ISSN 0749-6419.
- [12] Elliott JC, Wilson R. a Dowker S., Apatite structures. International Centre for Diffraction Data. 2002, 1-25. ISSN 1097-002.
- [13] LIN, K. a J. CHANG. 1 - Structure and properties of hydroxyapatite for biomedical applications. *Hydroxyapatite (HAp) for Biomedical Applications*. 2015, **2015**, 3-19. DOI: doi.org/10.1016/B978-1-78242-033-0.00001-8.
- [14] *General science, engineering & technology: Synthesis, properties, and applications of hydroxyapatite*. Hauppauge, New York, USA: Nova Science Publishers [cit. 2019-01-03].
Dostupné z: <mailto:http://hdl.handle.net/10204/6469>
- [15] Rujitanapanich, Sawittree & Kumpapan, Pitoon & Wanjanoi, Panthong. (2014). Synthesis of Hydroxyapatite from Oyster Shell via Precipitation. *Energy Procedia*. 56. 112–117. 10.1016/j.egypro.2014.07.138.
- [16] KWEH, Swk; khor. The production and characterization of hydroxyapatite (HA) powders. *Journal Of Materials Processing Technology* [online]. ELSEVIER SCIENCE, 1999, **90**, 373-377 [cit. 2019-01-31]. ISSN 0924-0136.
- [17] PRAMANIK, S., et al., Development of high strength hydroxyapatite for hard tissue replacement. *Trends Biomater. Artif. Organs*, 2005. 19(1): p. 46-51
- [18] TAS, C. A., Combustion synthesis of calcium phosphate bioceramic powders. *J European Ceramic Society*, 2000. 20: p. 2389-2394
- [19] LIM, G. K., et al., Processing of hydroxyapatite via microemulsion and emulsion routes. *Biomaterials*, 1997. 18: p. 1433 – 1439.

- [20] CHEN, W.;anselmi-tamburini. *Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process - I. Effect of dc pulsing on reactivity*[online]. University of California: eScholarship, 2005 [cit. 2018-12-29].
- [21] MUNIR, Z.;anselmi-tamburini. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. *Journal of Materials Science* [online]. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2006, **41**(3), 763-777 [cit. 2018-12-29]. DOI: 10.1007/s10853-006-6555-2. ISSN 0022-2461.
- [22] OMORI, Mamoru. Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS). *Materials Science & Engineering A* [online]. Elsevier B.V, 2000, **287**(2), 183-188 [cit. 2018-12-29]. DOI: 10.1016/S0921-5093(00)00773-5. ISSN 0921-5093.
- [23] SONG, Xiaoyan;liu. Neck Formation and Self-Adjusting Mechanism of Neck Growth of Conducting Powders in Spark Plasma Sintering. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. Malden, USA: Blackwell Science, 2006, **89**(2), 494-500 [cit. 2018-12-29]. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00777.x. ISSN 0002-7820.
- [24] EWAIS, Emad m.m.;besisa. Influence of MgO addition on the properties of new tailored FGZM/A ceramics. *Materials Science & Engineering A* [online]. Elsevier B.V, 2013, **578**, 197-206 [cit. 2018-12-29]. DOI: 10.1016/j.msea.2013.04.053. ISSN 0921-5093.
- [25] GU, Xuenan;zhou. Microstructure, mechanical property, bio-corrosion and cytotoxicity evaluations of Mg/HA composites. *Materials Science & Engineering C* [online]. Elsevier B.V, 2010, **30**(6), 827-832 [cit. 2018-12-28]. DOI: 10.1016/j.msec.2010.03.016. ISSN 0928-4931.
- [26] HASSAN, S.f. a M. GUPTA. Effect of particulate size of Al.sub.2O.sub.3 reinforcement on microstructure and mechanical behavior of solidification processed elemental Mg. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. Elsevier B.V, 2006, **419**(1 2), 84 [cit. 2019-04-29]. DOI: 10.1016/j.jallcom.2005.10.005. ISSN 0925-8388.

- [27] Y, Shimizu, Miki S, Soga T, et al. Multi-walled carbon nanotube-reinforced magnesium alloy composites. *Scripta materialia* [online]. PERGAMON ELSEVIER SCIENCE, 2008, **58**, 267-270 [cit. 2019-04-29]. ISSN 1359-6462.
- [28] KHALIL, K a. A new-developed nanostructured Mg/HAp nanocomposite by high frequency induction heat sintering process. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* [online]. 2012, **40**(1), 012031 [cit. 2018-12-29]. DOI: 10.1088/1757-899X/40/1/012031. ISSN 1757-8981.
- [29] Khalil Abdelrazek Khalil, Sug Won Kim, and Hak Yong Kim, Observation of Toughness Improvements of the Hydroxyapatite Bioceramics Densified by High-Frequency Induction Heat Sintering, *Int. Journal of Applied Ceramic Technology*, 4 [1] 30–37 (2007).
- [30] KHANRA, Asit;jung. Microstructure and mechanical properties of Mg-HAP composites. *Bulletin of Materials Science* [online]. India: Springer-Verlag, 2010, **33**(1), 43-47 [cit. 2018-12-28]. DOI: 10.1007/s12034-010-0006-z. ISSN 0250-4707.
- [31] CAMPO, R. del;savoini. Mechanical properties and corrosion behavior of Mg–HAP composites. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[online]. Elsevier, 2014, **39**(C), 238-246 [cit. 2018-12-28]. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2014.07.014. ISSN 1751-6161.
- [32] GARCÉS, G., M. RODRÍGUEZ, P. PÉREZ a P. ADEVA. Effect of volume fraction and particle size on the microstructure and plastic deformation of Mg–Y 2O 3 composites. *Materials Science & Engineering A* [online]. Elsevier B.V, 2006, **419**(1), 357-364 [cit. 2019-04-29]. DOI: 10.1016/j.msea.2006.01.026. ISSN 0921-5093.
- [33] YANG, H. j., S. m. YIN, C. x. HUANG, Z. f. ZHANG, S. d. WU, S. x. LI a Y. d. LIU. EBSD Study on Deformation Twinning in AZ31 Magnesium Alloy During Quasi-in-Situ Compression. *Advanced Engineering Materials* [online]. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2008, **10**(10), 955-960 [cit. 2019-04-29]. DOI: 10.1002/adem.200800111. ISSN 1438-1656.

- [34] WANG, Y.n. a J.c. HUANG. The role of twinning and untwinning in yielding behavior in hot-extruded Mg–Al–Zn alloy. *Acta Materialia* [online]. Elsevier, 2007, **55**(3), 897-905 [cit. 2019-04-29]. DOI: 10.1016/j.actamat.2006.09.010. ISSN 1359-6454.
- [35] WITTE, Frank; feyerabend. Biodegradable magnesium–hydroxyapatite metal matrix composites. *Biomaterials* [online]. Elsevier, 2007, **28**(13), 2163-2174 [cit. 2018-12-29]. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2006.12.027. ISSN 0142-9612.
- [36] RATNA SUNIL, B.; ganapathy. Processing and mechanical behavior of lamellar structured degradable magnesium–hydroxyapatite implants. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* [online]. Elsevier, 2014, **40**, 178-189 [cit. 2018-12-29]. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2014.08.016. ISSN 1751-6161.
- [37] RAMESHBABU, N, Rao PRASAD, Kumar SAMPATH a N RAMESHBABU. ACCELERATED MICROWAVE PROCESSING OF NANOCRYSTALLINE HYDROXYAPATITE. *Journal of Materials Science* [online]. 2005, **40**(23), 6319-6323 [cit. 2019-04-11]. ISSN 0022-2461.
- [38] MIKOWSKI, Alexandre, Francisco CARLOS SERBENA, Carlos EUGÊNIO FOERSTER, Alcione ROBERTO JURELO a Carlos MAURÍCIO LEPIENSKI. A method to measure fracture toughness using indentation in REBa₂Cu₃O_{7-δ} superconductor single crystals. *Journal of Applied Physics* [online]. American Institute of Physics, 2011, **110**(10) [cit. 2019-04-11]. DOI: 10.1063/1.3662121. ISSN 0021-8979.
- [39] MUHAMMAD, Wan nur azrina wan; sajuri. Microstructure and mechanical properties of magnesium composites prepared by spark plasma sintering technology. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. Elsevier B.V, 2011, **509**(20), 6021-6029 [cit. 2019-01-04]. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.02.153. ISSN 0925-8388.
- [40] XU, C.y., S.s. JIA a Z.y. CAO. Synthesis of Al-Mn-Ce alloy by the spark plasma sintering. *Materials Characterization* [online]. Elsevier B.V, 2005, **54**(4 5), 394 [cit. 2019-04-29]. DOI: 10.1016/j.matchar.2004.12.006. ISSN 1044-5803.

- [41] MINÁRIK, Peter; Stráský. AE42 magnesium alloy prepared by spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. Elsevier B.V, 2018, **742**, 172-179 [cit. 2019-01-04]. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.01.115. ISSN 0925-8388.
- [42] MINÁRIK, Peter, Robert KRÁL, Jakub ČÍŽEK a František CHMELÍK. Effect of different c/a ratio on the microstructure and mechanical properties in magnesium alloys processed by ECAP. *Acta Materialia* [online]. Elsevier, 2016, **107**, 83-95 [cit. 2019-04-11]. DOI: 10.1016/j.actamat.2015.12.050. ISSN 1359-6454.
- [43] MONDET, M.; Barraud. Microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy developed by Spark Plasma Sintering. *Acta Materialia* [online]. Elsevier, 2016, **119**, 55-67 [cit. 2019-01-04]. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.08.006. ISSN 1359-6454.
- [44] STRAFFELINI, G, A p NOGUEIRA, P MUTERLLE a C MENAPACE. Spark plasma sintering and hot compression behaviour of AZ91 Mg alloy. *Materials Science and Technology* [online]. Taylor & Francis, 2011, **27**(10), 1582-1587 [cit. 2019-04-11]. DOI: 10.1179/1743284710Y.0000000007. ISSN 0267-0836.
- [45] JI, Gang, Thierry GROSDIDIER, Nathalie BOZZOLO a Sébastien LAUNOIS. The mechanisms of microstructure formation in a nanostructured oxide dispersion strengthened FeAl alloy obtained by spark plasma sintering. *Intermetallics* [online]. Elsevier, 2007, **15**(2), 108-118 [cit. 2019-04-11]. DOI: 10.1016/j.intermet.2006.03.006. ISSN 0966-9795.
- [46] HAN, G.m., Z.q. HAN, A.a. LUO a B.c. LIU. Microstructure characteristics and effect of aging process on the mechanical properties of squeeze-cast AZ91 alloy. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. Elsevier B.V, 2015, **641**(C), 56-63 [cit. 2019-04-11]. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.04.042. ISSN 0925-8388.
- [47] BŘEZINA, Matěj. *Příprava a charakterizace porézních materiálů na bázi hořčíku*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2018.